

ORSAY
Série A
N° d'Ordre
880

Inscrit aux archives
originales du Centre
de Documentation CNRS
sous le n° A.O. 4952

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

Centre d'Orsay

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Elisabeth DUBOIS-VIOLETTE

Née LATAUD

Thèse : Quelques problèmes de dynamique dans les polymères et les cristaux liquides

Soutenue le 20 décembre 1971 devant la Commission d'Examen

MM. J. FRIEDEL

Président

P.G DE GENNES

O. PARODI

G. WEILL

Examineurs

ORSAY
Série A

N° d'Ordre
830

Inscrit aux archives
originales du Centre
de Documentation CNRS
sous le n° A.O. 4952

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

Centre d'Orsay

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Elisabeth DUBOIS-VIOLETTE

Thèse : Quelques problèmes de dynamique dans les polymères et les cristaux liquides

Soutenue le 20 décembre 1971 devant la Commission d'Examen

MM. J. FRIEDEL

Président

P.G DE GENNES

O. PARODI

G. WEILL

Examineurs



Les hommes, tu ne les as jamais pénétrés.
Tu ne les as pas non plus véritablement
observés, ni non plus aimés ou détestés à
fond. Tu les as feuilletés. Accepte donc
que, par eux semblablement feuilleté, toi
aussi tu ne soies que feuillets, quelques
feuillets.....

Henri MICHAUX

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur le Professeur J. FRIEDEL qui m'a accueilli dans son laboratoire. Je lui suis très reconnaissante de s'être intéressé à ce travail et de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de mon jury de thèse.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur P.G. de GENNES et Monsieur O. PARODI, pour leur aide constante et amicale. Ils ont dirigé et suivi avec intérêt les résultats de ce travail. J'ai largement bénéficié de leur disponibilité et de leurs précieux conseils. Ils ont su par leur soutien constant et leurs encouragements, m'initier au travail de recherche.

Que Monsieur le Professeur G. WEILL qui a accepté de faire partie du jury, trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

J'ai beaucoup apprécié les cordiales discussions avec le groupe expérimental des Cristaux Liquides. Je remercie tout particulièrement, G. DURAND et M. VEYSSIE, dont les expériences sont à l'origine de la deuxième partie de ce travail et avec lesquels s'est établi un dialogue stimulant et fructueux.

Christiane CAROLI ne m'a ménagé ni son temps, ni son aide amicale; elle a su par de nombreuses discussions m'encourager et m'instruire.

Ma gratitude va aussi à Monsieur le Professeur A. BLANDIN qui m'a amicalement encouragée tout au long de ce travail.

Je remercie les Physic - Chimistes de l'Ecole de Physique et Chimie de Paris avec lesquels j'ai eu de nombreuses discussions.

J'exprime ma reconnaissance à Mademoiselle B. AUZOU et Madame O. LANOUZIERE qui ont fait preuve de beaucoup de patience en déchiffrant le manuscrit.

Mesdames A. TOUCHANT, M. MORTIER, H. THAISSEN, Y. DUFOUR, et Monsieur A. SAINT MARTIN, ont réalisé les dessins, le tirage et les photos de cette thèse; je les en remercie vivement.

Enfin, je remercie chaleureusement tous les camarades du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, dont l'amitié m'a été fort précieuse.

Ce travail comporte deux parties bien distinctes.

La première porte sur les phénomènes de relaxation de macromolécules en solution, la seconde sur des instabilités hydrodynamiques dans les cristaux liquides nématiques.

Le lien logique entre ces deux parties peut apparaître bien mince. En fait, c'est pour des raisons historiques que nous nous sommes intéressés successivement à ces deux types de problèmes, raisons liées à un couplage successif à deux équipes expérimentales.

La première partie de ce travail date des années 1967-68, époque à laquelle nous avons travaillé en collaboration avec des physico-chimistes, et en particulier avec l'équipe de L. Monnerie à l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie.

En 1968, G. Durand vint implanter à Orsay une équipe expérimentale travaillant sur les cristaux liquides. Très vite, une collaboration s'avéra nécessaire entre cette équipe et celle de théoriciens animée par le Professeur de Gennes. Différents travaux théoriques résultèrent de cette collaboration, et le travail présenté dans la deuxième partie de cette thèse, travail réalisé en 1970-71, est le fruit d'un couplage extrêmement étroit avec l'équipe expérimentale animée par Georges Durand et Madeleine Veyssié.

ERRATUM

au lieu de

p.16, note : $\vec{n} = \frac{\vec{r} - \vec{r}_b}{|\vec{r} - \vec{r}_b|}$

lire :
 $\vec{n} = \frac{\vec{r} - \vec{r}_b}{|\vec{r} - \vec{r}_b|}$

p.23, 1.14 : $Y = 2\alpha \int \frac{1}{\alpha^2 + b_k^2}$

$Y = 2\alpha \int \frac{b_k}{\alpha^2 + b_k^2}$

p.36, 1.12 : $P_{a b}^{n n+1} = P_a^n P_b^{n+1}$

$P_{a b}^{n n+1} \neq P_a^n P_b^{n+1}$

p.37, dernière ligne : $\frac{\partial W_{a b}^{n n+1}}{\epsilon_b^{n+p+1}}$

$\frac{\partial W_{a b}^{n n+1}}{\partial \epsilon_b^{n+p+1}}$

p.65, 1.8 : $= - \rho \delta_{ij}$

$= - p \delta_{ij}$

p.73, dernière ligne : $= - \int \frac{\epsilon_a}{8\pi} (\vec{n} \cdot \vec{H})^2 d\vec{v}$

$= - \int \frac{\epsilon_a}{8\pi} (\vec{n} \cdot \vec{E})^2 d\vec{v}$

p.74, equation III.9 : $= 4\pi \frac{\epsilon_{//}}{\epsilon}$

$= 4\pi \frac{\epsilon_{//}}{\epsilon_{\perp}}$

p.77, equation III.29 : $= - \frac{\gamma_1}{\gamma_1 + \gamma_2} \psi$

$= - \frac{\gamma_1}{\gamma_1 + \eta_0} \psi$

p.80, 1.7 : $e^{s_i^0}$

$e^{s_i^t}$

p.81 dernière ligne : $\mu^2 = \frac{E_o^2}{E^2}$

$\mu^2 = \frac{E_o^2}{E_M^2}$

p.85 première ligne

p.87, 1. 18 : $\frac{\omega_c - \omega'_c}{2\pi} =$

$\omega_c - \omega'_c =$

p.88, 1.14 : $E_o^2 = \dots (1 + \frac{d^2}{\pi^2 \xi^2})$

$E_o = \dots (1 + \frac{d^2}{\pi^2 \xi^2})$

p.88, dernière ligne : $\overline{E}^2 = \dots (1 + \frac{d^2}{\pi^2 \xi^2})$

$\overline{E}^2 = \dots (1 + \frac{d^2}{\pi^2 \xi^2})$

au lieu de :

lire :

p.90, Eq.(II.69) : $= \frac{\lambda E_M}{2\omega}$

$= \frac{\lambda E_M^2}{2\omega}$

p.91, note : $g(X,Y) = X(Y + \frac{1}{4Y})$

$g(X,Y) = \frac{2XY}{1+4Y^2}$

$\psi(u) = \frac{(2Y \cos u + \sin u)}{4Y^2 + 1} \psi_1'$

$\psi(u) = \zeta^2 X \frac{(2Y \cos u + \sin u)}{4Y^2 + 1} \psi_1'$

$\psi(u) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\dots)$

$\psi(u) = \sqrt{2} (\dots)$

p.92, 1.7 : $(X,Y) \gtrsim 0$

$(X,Y) \geq 0$

p. 117, eq.(III.104) :

$+ 4\pi \frac{\sigma}{\epsilon_{\perp}} q + \dots$

$+ 4\pi \frac{\sigma_{\perp}}{\epsilon_{\perp}} q + \dots$

p. 117, 1.19 : $\dots + \sigma_M \psi(t) E(t) = 0$

$+ \sigma_H \psi(t) E(t) = 0$

p. 136, ref. 15 : WAGGIAR

NAGGIAR

ref. 29 : CHANDRASCKHAR

CHANDRASEKHAR

ref. 54 : BOUNINESQ

BOUSSINESQ

TABLE DES MATIERES

=====

PREMIERE PARTIE

Chapitre I - Introduction.....	2
Chapitre II - Conformations des polymères en solution.....	4
I. Chaîne librement jointe.....	4
II. Effets d'interaction entre premiers et deuxièmes voisins.....	6
III. Effets de volume exclu.....	8
Chapitre III - Etude du spectre des temps de relaxation d'une macromolécule par relaxation diélectrique.....	10
I. Réponse diélectrique d'une macromolécule dont chaque unité monomère possède un dipôle électrique.....	10
II. Réponse diélectrique d'une macromolécule possédant un seul dipôle en milieu de chaîne.....	11
.1 - Susceptibilité et fonction de corrélation	12
. 2 - Modèles de Rouse et Zimm	12
. 3 - Calcul de la susceptibilité	19
Chapitre IV - Etude de la dynamique d'une chaîne engagée sur le réseau du diamant.....	31
I. Description du modèle	31
II. Calcul des temps de relaxation.....	33
III. Mémoire : d'alignement - Mémoire d'orientation.....	40
. 1 - Cas d'un chaînon en milieu de chaîne.....	42
. 2 - Cas où l'extrémité de la chaîne est fixée.....	43
. 3 - Cas du bout de la chaîne.....	44
. 4 - Déviation par rapport au réseau du diamant	45
IV. Dépolarisation de fluorescence pour un colorant engagé sur une macromolécule flexible.....	47
Chapitre V - Conclusion.	50

Appendice 1	52
Appendice 2	54
Tableau	56
Références	58

DEUXIEME PARTIE

Chapitre I - Introduction.....	60
Chapitre II - Théorie continue	63
I. Elasticité	63
II. Equations hydrodynamiques	64
Chapitre III - Instabilités électrohydrodynamiques de nématiques.....	67
I. Phénomènes observés	67
.1 - Excitation continue	68
.2 - Excitation alternative.....	71
II. Cas d'un nématique, initialement orienté parallèlement aux électrodes, soumis à un champ électrique alternatif.....	72
.1 - Hypothèses	72
.2 - Equations électrohydrodynamiques	73
a) Equation de conservation de la masse	73
b) Equation de conservation du moment angulaire.....	73
c) Equation des charges	75
d) Equation de l'accélération	76
e) Equation de la courbure	77
f) Etude formelle de la stabilité du système	79
.3 - Nématique "négatif" soumis à un champ sinusoïdal.....	81
a) Basses fréquences et champ faible : Régime de "conduc- tion".....	83
b) Régime diélectrique	89
c) Régime de transition	96
d) Courants de diffusion	98
.4 - Nématique "négatif" soumis à un champ électrique en "signaux carrés".....	103
a) Opérateur d'évolution	105
b) Régime basse fréquence	107

c) Régime haute fréquence	108
d) Régime de transition	108
.5 - Nématique avec une anisotropie de constante diélec- trique quelconque	109
III . Nématique homéotrope	116
.1 - Description du modèle	116
.2 - Equations électrohydrodynamiques.....	116
Chapitre IV - Instabilités hydrodynamiques d'un nématique soumis à un gradient thermique	121
I. Mécanisme déclenchant les instabilités	121
II. Description du modèle	123
III. Equations thermohydrodynamiques	123
.1 - Equation de conservation de la masse.....	123
.2 - Equation de conservation du moment angulaire.....	124
.3 - Equation de conduction de la chaleur	125
.4 - Equation des forces	126
.5 - Seuil d'instabilité.....	128
Chapitre V - Conclusion.....	131
Appendice	134
Références	136

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I

INTRODUCTION

L'étude de la dynamique de polymères linéaires est un problème très complexe : une approche microscopique consisterait à déterminer les positions des différentes unités monomères et à considérer les processus locaux (mouvements des unités monomères) modifiant cette configuration.

Comme dans le cas de systèmes comprenant un grand nombre de particules, la résolution exacte du problème microscopique peut être remplacée par une approche statistique qui permet d'avoir un grand nombre de renseignements sur les propriétés physiques du système.

Dès 1953, Rouse⁽¹⁾ a proposé un modèle statistique permettant d'étudier le comportement viscoélastique de chaînes en solution. Nous exposerons en détail dans le paragraphe II.2 du chapitre III l'approche simplifiée de la dynamique de chaînes, utilisée par Rouse, où la chaîne macromoléculaire est divisée en éléments statistiques ou sous-unités. Chaque sous-unité comprend un nombre de monomères tel que, à l'équilibre, la fonction de distribution donnant la longueur bout à bout de la sous-unité soit, en première approximation, une gaussienne. Dans ces conditions, on peut alors assimiler le comportement dynamique de ces sous-chaînes gaussiennes à celui d'un ressort. Ce modèle est valable pour des phénomènes basses fréquences et des distances spatiales grandes. Rouse conclut alors à une dépendance linéaire de la viscosité intrinsèque du polymère en fonction de sa masse moléculaire, ce qui est en accord avec la loi énoncée par Standiger en 1930, mais en contradiction avec de nombreux résultats expérimentaux. Debye⁽²⁾ a, en premier, donné une explication de ces désaccords. Il les attribue au fait que, dans sa théorie, Rouse ne tient compte de l'interaction avec le solvant que par l'intermédiaire d'un coefficient de friction caractéristique de la sous-chaîne et néglige les interactions hydrodynamiques entre différents éléments de la chaîne. Debye⁽²⁾ et Brinkman⁽³⁾ ont alors proposé indépendamment l'un de l'autre un modèle où le polymère est remplacé par une sphère hydrodynamique équivalente et qui rend compte qualitativement des observations expérimentales. Ultérieurement Kirkwood et Riseman⁽⁴⁾ ont défini, de façon précise, la forme des interactions hydrodynamiques en utilisant la formule d'Oseen donnant la perturbation des vitesses hydrodynamiques

en un point, due à l'application de forces en un autre point du fluide. Une approche analogue en avait été donnée en 1938 par Burgers.

Nous exposerons dans le paragraphe II.2 du chapitre III le modèle dynamique de Zimm⁽⁵⁾ qui a repris la théorie de Rouse en y incorporant les interactions hydrodynamiques de Kirkwood et Riseman. La force agissant sur une sous-unité, dépend alors, par l'intermédiaire du solvant, des forces agissant sur les autres sous-unités de la chaîne. La force des interactions hydrodynamiques est caractérisée par un paramètre h . Un des problèmes actuels est de déterminer, suivant la concentration et le poids moléculaire du polymère, l'importance des interactions hydrodynamiques. Dans le chapitre III, nous nous sommes efforcés de montrer que les expériences de relaxation diélectrique permettent de distinguer le comportement de type Rouse, où les interactions hydrodynamiques sont négligeables, de celui de type Zimm, où elles sont dominantes.

Les modèles dynamiques précédents ne tiennent pas compte des effets de volume exclu, c'est-à-dire de l'impossibilité pour la chaîne de se recouper. Un autre type d'approche de la dynamique de chaînes peut en tenir compte : on suppose que les éléments de la chaîne se répartissent sur un réseau et on simule le mouvement brownien en effectuant un grand nombre de déplacements élémentaires d'atomes. Cette simulation s'effectue aisément sur ordinateur où on tire au hasard (par une méthode de Monte Carlo) les atomes de la chaîne soumis à un déplacement microscopique. P.H. Verdier⁽⁶⁾ et W.H. Stockmayer⁽⁷⁾ ont montré dans un premier temps que cette simulation donne, dans la limite des temps longs et en négligeant les effets de volume exclu, un comportement dynamique de chaînes analogue à celui prévu par les théories de Rouse et Zimm. Ces observations ayant justifié le modèle utilisé, ils ont, dans un deuxième temps, étudié les effets de volume exclu⁽⁶⁾.

Nous avons utilisé dans le chapitre IV cette approche microscopique pour étudier la dynamique de chaînes de type polyéthylène. Nous avons fait cette étude en collaboration avec F. Geny et L. Monnerie⁽⁴¹⁾ qui ont étudié sur ordinateur la simulation de chaînes supposées réparties sur le réseau du diamant. Ce réseau est particulièrement bien adapté pour des chaînes de type polyéthylène qui possèdent un angle de valence ayant à peu près la valeur tétraédrique idéale. Nous avons donc utilisé ce réseau pour étudier, de façon analytique, la dynamique des chaînes.

Dans le chapitre V, nous avons utilisé le spectre des temps de relaxation ainsi calculé pour étudier la dépolarisation de fluorescence d'un colorant engagé sur une macromolécule flexible. Enfin, avant d'étudier la dynamique de chaînes, il nous a paru utile de donner dans le chapitre II un bref aperçu de leurs conformations.

CHAPITRE II

CONFORMATIONS DES POLYMERES EN SOLUTION

Suivant l'exemple de Rouse, Zimm et de la plupart des auteurs, nous bornons dans cette étude aux conformations de polymères linéaires, c'est-à-dire de type $A-(B)_N-C$ où les N différentes unités monomères B sont reliées entre elles par une séquence linéaire. Nous ne traiterons donc pas le problème beaucoup plus compliqué des structures branchées ou en filet. L'exemple de polymère linéaire le plus simple est le polyéthylène (fig.1).

Nous utilisons la représentation schématique suivante du polymère : les unités monomères sont représentées par des points et les liaisons entre les différents monomères par des vecteurs (fig.2).

La $n^{\text{ème}}$ liaison est définie par :

$$\vec{a}_n = \vec{r}_{n+1} - \vec{r}_n$$

où $\vec{r}_n$ repère la position du $n^{\text{ème}}$ monomère.

I - Chaîne librement jointe

Si l'on suppose que les angles de valence de la chaîne peuvent être quelconques et qu'il n'existe pas d'interaction entre les différentes unités monomères, la chaîne peut être considérée comme formée de N liaisons équivalentes, librement jointes, et l'on a :

$$\overline{\vec{a}_i} = 0 \quad (II.1)$$

$$\overline{\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j} = a^2 \delta_{ij} \quad (II.2)$$

où $\overline{\quad}$ est une moyenne sur l'ensemble des configurations prises par la chaîne, a la longueur d'une liaison de la chaîne et δ_{ij} le symbole de Kronecker.

$\vec{R}$, longueur "bout à bout" de la chaîne, et R_G son rayon de giration sont définis par :

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^N \vec{a}_i$$

$$R_G^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \overline{s_i^2}$$

où $\vec{s}_i$ est le vecteur reliant le centre de gravité du polymère au $i^{\text{ème}}$ monomère (fig.2).

La moyenne quadratique de la longueur bout à bout de la chaîne, $\overline{R^2}$, et le rayon de giration se calculent facilement dans le cas d'une chaîne librement jointe et sont donnés par :

$$\overline{R^2} = \sum_{i,j=0}^N \overline{\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j} = Na^2 \quad \text{II.3)}$$

$$\text{et } R_G^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \overline{s_i^2} = \frac{1}{N} \left[\sum_i \overline{r_i^2} - \frac{1}{N} \sum_i \sum_j \overline{\vec{r}_i \cdot \vec{r}_j} \right] = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_{j < i} \overline{r_{ij}^2}$$

Pour une chaîne librement jointe, on a :

$$\overline{r_{ij}^2} = \overline{(\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2} = |j-i|a^2.$$

En utilisant la relation,

$$\sum_{j=1}^N j^2 = \frac{N(N+1)(2N+1)}{6}$$

et les approximations suivantes,

$$\sum_{i=1}^{j-1} i = \frac{j(j-1)}{2} \sim \frac{j^2}{2} \text{ et } \sum_{j=1}^N j^2 \sim \frac{N^3}{3}$$

on obtient :

$$R_G^2 = \frac{\overline{R^2}}{6}$$

* Par la suite nous appellerons $\overline{R^2}$ longueur quadratique moyenne

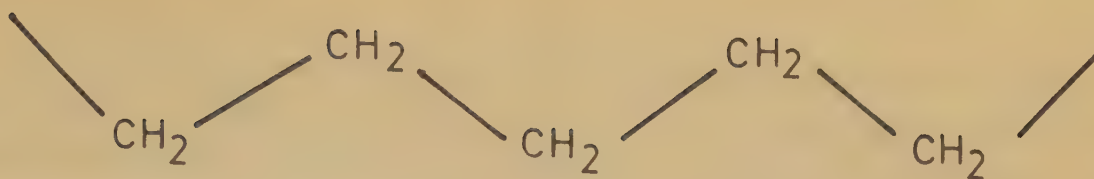


Figure 1 : Exemple de polymère linéaire : polyéthylène.

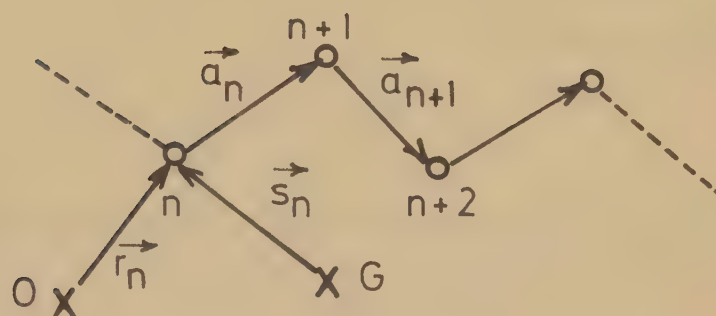


Figure 2 : Représentation d'un polymère linéaire.
G est le centre de gravité.

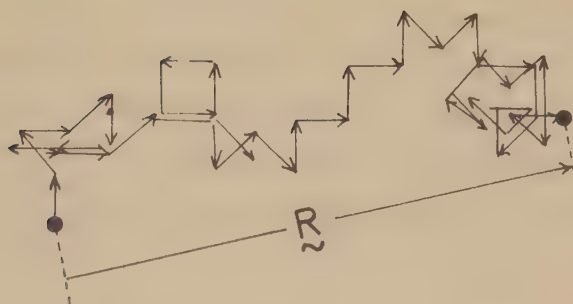


Figure 3 : Chaîne librement jointe : la chaîne est construite de proche en proche en ajoutant chaque segment de façon aléatoire.

L'étude de la distribution statistique de la distance entre extrémités d'une chaîne librement jointe est analogue à l'étude des sauts aléatoires traitée par Rayleigh⁽⁸⁾ et Chandrasekhar⁽⁹⁾ : la chaîne peut en effet être construite de proche en proche en ajoutant un segment de façon aléatoire comme cela est indiqué sur la figure 3.

Dans la limite où la chaîne n'est pas en complète extension et où N est grand, la fonction de distribution de la longueur "bout à bout" de la chaîne est une gaussienne⁽¹⁰⁾.

Si $W(r)dr$ est la probabilité pour que la longueur "bout à bout" de la chaîne ait une valeur comprise entre r et $r + dr$, $W(r)dr$ s'écrit :

$$W(r)dr = \left(\frac{\beta}{\pi^{1/2}} \right)^3 e^{-\beta^2 r^2} 4\pi r^2 dr \quad (II.4)$$

R^2 , caractéristique d'une telle chaîne gaussienne, est donné par :

$$R^2 = \frac{3}{2\beta^2} \quad (II.5)$$

d'où l'on déduit :

$$\beta^2 = \frac{3}{2Na^2} \quad (II.6)$$

β^2 donné par (II.6) est caractéristique de la chaîne librement jointe.

Les expériences de diffusion (lumière, X et neutrons) permettent de déterminer le rayon de giration des chaînes. Les dimensions moyennes des macromolécules ainsi déterminées sont plus grandes que celles prévues à partir du modèle de chaîne gaussienne. Ceci s'explique aisément : dans ce modèle, les interactions entre premiers et $n^{\text{èmes}}$ voisins sont négligées, or nous verrons que ces interactions ont pour effet de raidir la chaîne. Elles tendent donc à augmenter ses dimensions moyennes.

II - Effets d'interaction entre premiers et deuxièmes voisins

Les liaisons de valence imposent en fait une valeur fixe à l'angle entre segments successifs. En plus de cette interaction entre premiers voisins, il existe des interactions entre deuxièmes voisins (effets de rotation gênée) .

L'angle ϕ repérant le vecteur $\vec{a}_n$ sur le cône de valence d'angle θ (fig.4) prend des valeurs quantifiées. Il existe une énergie de couplage $U(\phi)$ entre les vecteurs $\vec{a}_n$ et $\vec{a}_{n-2}$ qui dépend de l'angle ϕ . Nous indiquons sur la figure 5 la forme du potentiel dans le cas du polyéthylène à la température ordinaire. L'origine des ϕ est prise à partir de la position trans ($\vec{a}_n // \vec{a}_{n-2}$) : les configurations "gauches", G^+ et G^- , (fig.6) sont également probables et la configuration "trans", T , est favorisée.

Saito⁽¹¹⁾ a calculé les dimensions moyennes de la chaîne pour N grand. Il obtient :

$$\overline{R^2} = Na^2 \frac{1+\cos \theta}{1-\cos \theta} \times \frac{(1+\cos \phi)^2 + (\sin \phi)^2}{1-(\cos \phi)^2 - (\sin \phi)^2} \quad (\text{II.7})$$

Dans le cas du polyéthylène où $\sin \phi = 0$, on retrouve l'expression donnée par Benoit⁽¹²⁾ et Taylor⁽¹³⁾ :

$$\overline{R^2} = Na^2 \frac{1+\cos \theta}{1-\cos \theta} \times \frac{1+\cos \phi}{1-\cos \phi} \quad (\text{II.8})$$

Les expressions (II.7) et (II.8) ne relient plus de façon simple la longueur quadratique moyenne de la molécule à la distance a entre monomères. Pour obtenir une relation analogue à celle obtenue dans le cas d'une chaîne librement jointe (équation II.3), Kuhn⁽¹⁴⁾ définit une chaîne gaussienne idéale (librement jointe) équivalente à la chaîne réelle, ayant les mêmes dimensions moyennes (même valeur de la longueur quadratique moyenne). La chaîne idéale comprend un nombre N' d'éléments statistiques de longueur a' tel que :

$$\overline{R'^2} = N'a'^2 = \overline{R^2}$$

et

$$Na = N'a'$$

Le nombre d'éléments $q = \frac{N}{N'}$ de la chaîne réelle compris dans un élément statistique de la chaîne idéale doit être suffisamment grand pour que les directions de ces différents éléments ne soient pas corrélées entre elles (ce qui permet de considérer la chaîne comme librement jointe). D'autre part, q doit être tel que le nombre N' d'éléments de la chaîne idéale soit compatible avec l'approximation gaussienne ($N' \gtrsim 10$ ou 20).

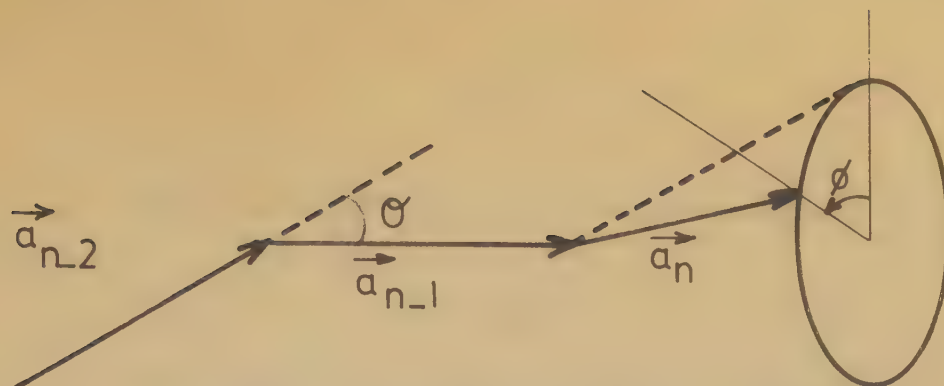


Fig. 4 : ϕ repère la liaison a_n sur le cône de valence d'angle θ . L'origine des ϕ est prise à partir de la position trans.

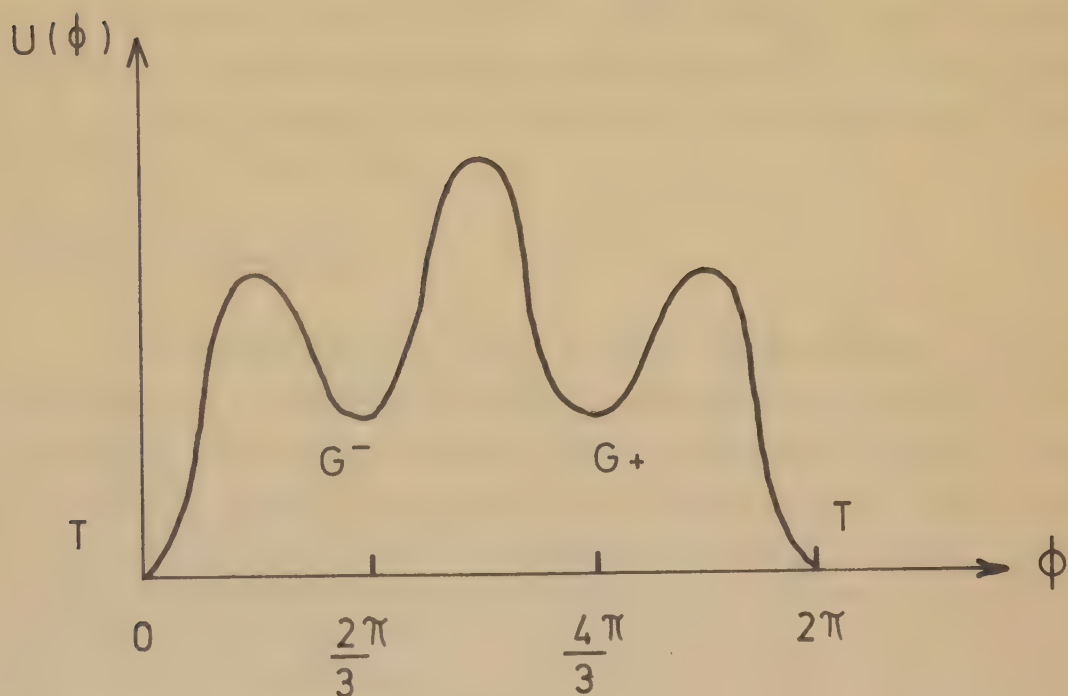


Fig. 5 : Forme du potentiel $U(\phi)$ dans le cas du polyéthylène à température ordinaire.

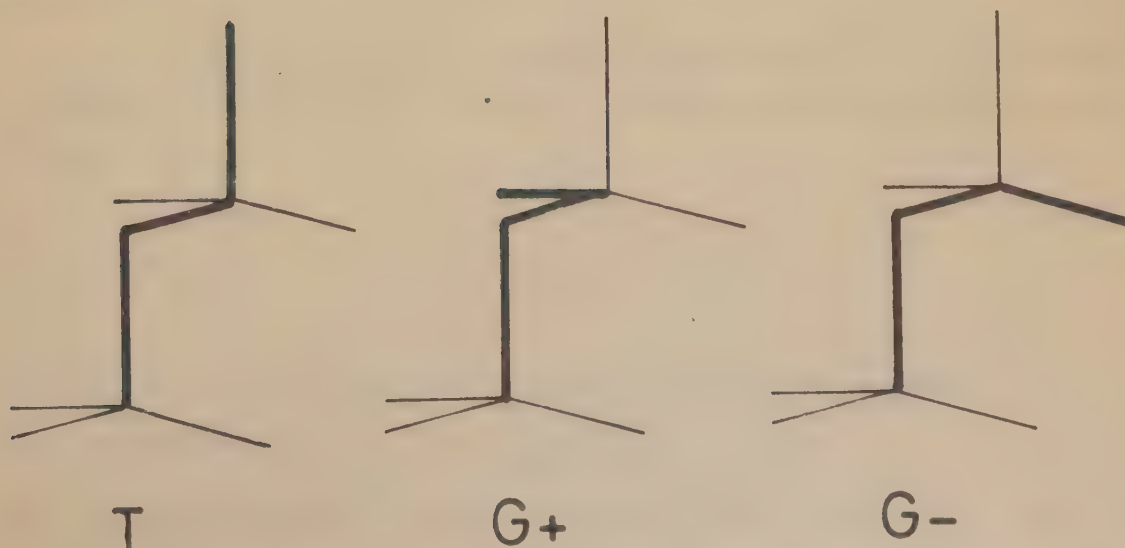


Fig. 6 : Configurations trans(T), gauche⁺(G⁺) et gauche⁻(G⁻)

$W(r)dr$ est alors donné par l'expression (II.4) où β^2 est cette fois défini par

$$\beta^2 = \frac{3}{2N'a'^2}$$

Des expériences sur le polyéthylène suggèrent une valeur de $\overline{R^2}$ supérieure à la valeur théorique (II.7) proposée par Saito. Dans ce qui précède, on n'a tenu compte que des interactions entre premiers voisins sur la chaîne et négligé les interactions à grande distance sur la chaîne (ce qui ne signifie pas dans l'espace). On explique les valeurs expérimentales de la longueur quadratique moyenne $\overline{R^2}$ en tenant compte de ces interactions "intramoléculaires" à grande distance, ou effets de volume exclu.

III - Effets de volume exclu

Les chaînes sont en général repliées sur elles-mêmes : deux monomères i et j éloignés sur la chaîne ($i-j$ grand) peuvent ainsi se trouver très proches l'un de l'autre, et interagir entre eux. Ces interactions à "grande distance" (le long de la chaîne) dépendent de la nature du solvant. Dans un "bon" solvant, chaque monomère tend à exclure les autres monomères du volume qu'il occupe. Par contre, si le solvant est "mauvais", les monomères préfèrent être en contact entre eux plutôt qu'avec des molécules du solvant. Comme les monomères d'une macromolécule en solution forment un système dilué, on peut décrire l'effet de ces interactions par un seul paramètre, le covolume $v(T)$, analogue à celui utilisé dans les gaz. $v(T)$ représente le "volume exclu"* par un monomère à la température T . Les problèmes mathématiques de mécanique statistique de polymères avec effet de volume exclu sont très complexes... Flory⁽¹⁵⁾ et bien d'autres auteurs ont utilisé des techniques de calcul dérivées du problème à N corps.

Les effets de "volume exclu" se traduisent par le fait que la distance quadratique moyenne $\overline{R^2}$ de la chaîne n'est plus proportionnelle au nombre de monomères.

* Si $V(\vec{r}_{ij})$ est le potentiel d'interaction entre deux monomères i et j , le covolume $v(T)$ est défini par

$$v(T) = - \int d^3\vec{r} \left(e^{-\frac{V(\vec{r})}{kT}} - 1 \right)$$

Il est positif pour un potentiel répulsif, négatif pour un potentiel attractif.

Par contre $\overline{R^2}$ est de la forme :

$$\overline{R^2} = C N^\beta$$

où $\beta = \frac{6}{5}$ dans les théories de Flory et d'Edwards et $\frac{4}{3}$ dans des théories plus récentes⁽¹⁷⁾. En fait, si on se place à la température de Flory⁽¹⁵⁾, θ , pour laquelle $v(\theta) = 0$, on peut considérer les chaînes comme gaussiennes. Par la suite, nous considérerons des polymères en solution à la température θ (solvants dits θ).

CHAPITRE III

ETUDE DU SPECTRE DES TEMPS DE RELAXATION D'UNE MACROMOLECULE PAR RELAXATION DIELECTRIQUE

Dès les années 1937, Fuoss⁽¹⁸⁾ et Davies⁽¹⁹⁾ ont étudié les propriétés diélectriques de chaînes polymériques polaires en solution. L'étude de la variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence donne des informations sur les conformations des macromolécules et sur leurs propriétés dynamiques. La fréquence de relaxation diélectrique f_m correspondant à une perte maximum permet, dans certains cas, de déterminer un temps de Debye caractéristique d'un processus ne comportant qu'un seul temps de relaxation. Nous traitons ce cas dans le paragraphe I.

Dans le cas de polymères, on ne s'attend pas à voir apparaître un seul temps de relaxation. Dans les expériences classiques que nous allons exposer au paragraphe I, on observe différents comportements suivant la répartition des dipôles le long de la chaîne, donnant des renseignements soit sur des processus locaux, soit sur la relaxation globale de la chaîne. Nous avons essayé d'atteindre l'ensemble du spectre des temps de relaxation du polymère⁽³³⁾. Ce travail fait l'objet du paragraphe II.

I - Réponse diélectrique d'une macromolécule dont chaque unité monomère possède un dipôle

La plupart des expériences de relaxation diélectrique sur des polymères en solution sont faites sur des macromolécules dont chaque unité monomère possède un moment dipolaire. On distingue : plusieurs types de résultats suivant la direction du moment dipolaire.

a) Les unités monomères formant le polymère ne possèdent pas de moment dipolaire dirigé le long de la chaîne : la fréquence de relaxation diélectrique f_m se situe dans un domaine haute fréquence et est indépendante du poids moléculaire.

Les expériences faites sur le polyoxyéthylène⁽²¹⁾⁽²²⁾ ($f_m = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$), le bromure de polyvinyle⁽⁴⁹⁾, le polyfluorostyrène⁽²⁰⁾ ($f_m = 4 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$) et le polychlorostyrène⁽²⁰⁾⁽²²⁾.

2) ($f_m = 3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$) illustrent bien ce type de comportement. Les temps de relaxation de Debye $\tau = \frac{1}{2\pi f_m}$ sont très courts et caractéristiques de mouvements locaux. Dans ces cas, la relaxation diélectrique ne donne pas d'information sur le spectre des temps de relaxation du polymère, elle reflète simplement des processus locaux.

b) Les différentes unités possèdent un moment dipolaire dirigé le long de la chaîne principale : la relaxation diélectrique se situe dans un domaine basse fréquence. Pour une chaîne donnée, on observe la relaxation du dipôle total qui est dans ce cas proportionnel à la longueur bout à bout du polymère. Les modes qui interviennent alors sont ceux de faible vecteur d'onde correspondant aux temps de relaxation de la chaîne les plus longs. La fréquence de relaxation f_m varie alors en fonction de la masse moléculaire M du polymère ($f_m \approx \frac{1}{M^2}$).

c) Les différentes unités monomères possèdent un moment dipolaire avec une composante parallèle et une composante perpendiculaire à la direction de la chaîne principale : on observe deux régions de dispersion diélectrique caractéristiques des deux cas précédents.

Dans le cas des polymères à base d'oxide de propylène⁽²³⁾, il existe une première dispersion dans le domaine haute fréquence indépendante du poids moléculaire caractéristique du cas a) et une deuxième dispersion à fréquence plus basse dépendant du poids moléculaire et caractéristique d'un dipôle "cumulatif" de type b). Le temps de relaxation de Debye que l'on en déduit⁽²³⁾ correspond au temps de relaxation de la longueur "bout à bout" de la macromolécule (temps de relaxation le plus long dans les modèles dynamiques de Rouse⁽¹⁾ et Zimm⁽⁵⁾).

II - Réponse diélectrique d'une macromolécule possédant un seul dipôle électrique au milieu de la chaîne

Nous avons vu que, dans le cas où chaque unité monomère du polymère portait un dipôle électrique, la relaxation diélectrique ne donnait pas d'information sur tout l'ensemble du spectre des temps de relaxation. Dans le meilleur des cas où il existe une composante dipolaire parallèle à la direction de la chaîne principale, on obtient une information sur les temps les plus longs du spectre.

Pour essayer d'atteindre l'ensemble du spectre, nous nous sommes intéressés au cas où le polymère ne possède qu'un seul dipôle en milieu de chaîne. Cette

relaxation fait évidemment intervenir des mouvements de la chaîne à courte distance. Nous verrons plus loin que la dépendance en fréquence de la constante diélectrique fait intervenir, comme nous l'espérons, tout le spectre des temps de relaxation.

1) Susceptibilité diélectrique et fonction de corrélation

La polarisation électrique $\vec{P}$ d'un liquide polaire, soumis à un champ électrique alternatif $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$, n'est pas en général en phase avec le champ. $\vec{P}$ s'exprime en fonction du champ sous la forme :

$$\vec{P} = \hat{\chi}(\omega) \vec{E} = \frac{\hat{\epsilon}(\omega) - 1}{4\pi} \vec{E}$$

où $\hat{\chi}$ et $\hat{\epsilon}(\omega)$ sont les susceptibilités et constantes diélectriques complexes du milieu. La relation entre la susceptibilité diélectrique et la fonction de corrélation dipolaire a été donnée par de nombreux auteurs ⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾, elle s'obtient à partir du théorème de fluctuation dissipation dû à Kubo ⁽²³⁾⁽²⁷⁾.

Soit $\vec{\mu}_i$ le moment dipolaire de la $i^{\text{ème}}$ molécule, la susceptibilité diélectrique $\hat{\chi}$ s'écrit ⁽²⁶⁾, en négligeant la polarisabilité des molécules ($\epsilon_\infty = 1$, $\chi_\infty = 0$) :

$$\hat{\chi}(\omega) = \frac{1}{k_B T} \langle \sum_{i,j} \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j \rangle (1 - i\omega \int_0^\infty e^{-i\omega t} G_{\mu\mu}(t) dt) \quad (\text{III.1})$$

La fonction de corrélation dipôle-dipôle $G_{\mu\mu}(t)$ est définie par :

$$G_{\mu\mu}(t) = \frac{\langle \sum_{i,j} \vec{\mu}_i(0) \cdot \vec{\mu}_j(t) \rangle}{\langle \sum_{i,j} \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j \rangle} \quad (\text{III.2})$$

où $\langle \rangle$ indique une moyenne thermique sur le système non perturbé par le champ extérieur.

Dans le cas qui nous intéresse, chaque macromolécule possédant un seul dipôle en son milieu, nous négligerons les interactions dipolaires intermoléculaires.

On suppose que la macromolécule est formée par N sous-unités de longueur a repérées par les vecteurs $\vec{r}_0, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_{N+1}$. (Nous verrons au paragraphe suivant qu'en fait, chaque sous-unité comporte plusieurs éléments de la chaîne) et qu'elle

possède un moment dipolaire $\vec{\mu} = \mu \vec{a}_N$ en milieu de chaîne (fig.7). Pour simplifier on suppose la chaîne formée de N éléments avec N pair.

$\vec{a}_n$ repère la n^{ème} sous-unité définie par :

$$\vec{a}_n = \vec{r}_{n+1} - \vec{r}_n$$

$$\overline{a_n^2} = a^2$$

On peut réécrire $\hat{\chi}(\omega)$ sous la forme :

$$\hat{\chi}(\omega) = \chi_s (1 - i\omega \int_0^\infty G(t) e^{-i\omega t} dt) \quad (\text{III.3})$$

où $\chi_s = \frac{1}{k_B T} n \mu^2$ est la susceptibilité à fréquence nulle et n le nombre de dipôles par cm³.

$$G(t) = \frac{1}{a^2} \left\langle \frac{\vec{a}_N}{2}(0) \cdot \frac{\vec{a}_N}{2}(t) \right\rangle \quad (\text{III.4})$$

Pour calculer G(t) nous avons utilisé le spectre des temps de relaxation calculé par Rouse⁽¹⁾ et Zimm⁽⁵⁾ dans un modèle dynamique à sous-chaînes gaussiennes.

2) Modèles de Rouse et de Zimm

Un des modèles les plus utilisés pour étudier la dynamique de polymères flexibles en solution est le modèle à sous-chaînes gaussiennes introduit par Rouse⁽¹⁾, puis modifié par Zimm⁽⁵⁾.

Dans ce modèle, le polymère est divisé en N sous-éléments statistiques ou sous-chaînes gaussiennes. Chaque sous-chaîne comporte un nombre d'unités monomères (10 ou 20) tel que, à l'équilibre, la fonction de distribution de la distance entre extrémités de la sous-chaîne soit une gaussienne. Ce modèle n'est valable que si les temps considérés sont suffisamment longs pour que l'équilibre soit atteint. Le comportement dynamique de la chaîne réelle sera alors équivalent à celui du modèle à sous-chaînes gaussiennes.

L'utilisation d'une fonction de distribution gaussienne suppose que l'on néglige les effets de volume exclu. Nous nous placerons par la suite dans un solvant à la température θ où ces effets disparaissent.

Ce modèle ne nécessite pas une connaissance détaillée de la structure

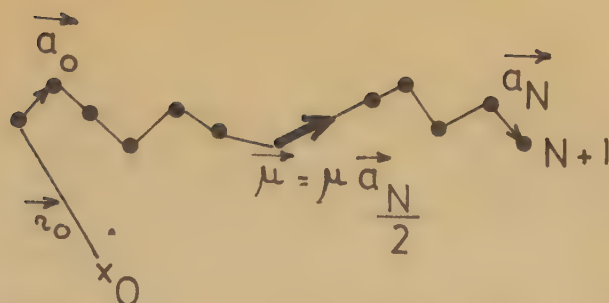


Figure 7

Le polymère possède un dipôle unique en

milieu de chaîne $\vec{\mu} = \mu \vec{a}_{\frac{N}{2}}$,

le reste de la chaîne est électriquement passif.



Figure 8

Modèle à sous chaînes-gaussiennes. Les "perles" repèrent les extrémités des sous-chaînes. Les "ressorts" sont les équivalents mécaniques des sous-chaînes.

interne de la chaîne, il est valable pour des temps longs et des effets spatiaux à grande distance (le long de la chaîne). Par contre, il ne donne pas d'information sur les processus hautes fréquences faisant intervenir un petit nombre de segments de la chaîne réelle.

Le comportement élastique d'une sous-chaîne gaussienne de longueur quadratique moyenne a^2 est analogue à celui d'un ressort de raideur $3 \frac{k_B T}{a^2}$ (29). En effet, si on applique aux deux bouts de la sous-chaîne gaussienne deux forces égales et opposées, l'allongement moyen $\vec{a}$ de la sous-chaîne est à l'équilibre :

$$\vec{a} = \frac{\vec{r}}{1} = \frac{a^2}{3k_B T} \vec{f} \quad (\text{III.5})$$

où $\vec{r}$ est le vecteur joignant les deux extrémités de la sous-chaîne.

On peut donc représenter le polymère par un ensemble de $N + 1$ "perles", repérant les extrémités des sous-chaînes, reliées entre elles par N segments de chaînes ou "ressorts", caractérisant les sous-chaînes gaussiennes (fig.8). Chaque segment de chaîne est mécaniquement équivalent à un ressort d'où le nom donné au modèle à sous-chaînes gaussiennes dans la littérature anglo-saxonne ("bead-spring model"). Un calcul analogue à celui d'une chaîne linéaire de ressorts permet d'obtenir la force moyenne totale $\vec{\phi}_i$ exercée sur la $i^{\text{ème}}$ "perle" par les deux "ressorts" adjacents :

$$\vec{\phi}_i = 3 \frac{k_B T}{a^2} (\vec{r}_{i+1} + \vec{r}_{i-1} - 2 \vec{r}_i) = 3 \frac{k_B T}{a^2} (\vec{a}_i - \vec{a}_{i-1}) \quad (\text{III.6})$$

Dans les modèles de Rouse et Zimm, on suppose que les interactions hydrodynamiques de la chaîne avec le solvant se font uniquement par l'intermédiaire des N "perles". On caractérise la résistance rencontrée par les "perles" en mouvement par un coefficient de friction ρ identique pour toutes les "perles". La vitesse relative au fluide, $\vec{\omega}_i$, de la $i^{\text{ème}}$ "perle" soumise à la force $\vec{\phi}_i$ est :

$$\vec{\omega}_i = \frac{1}{\rho} \vec{\phi}_i \quad (\text{III.7})$$

où $\vec{\omega}_i$ est défini par :

$$\vec{\omega}_i = \frac{d\vec{r}_i}{dt} - \vec{v}(\vec{r}_i)$$

$\vec{v}(\vec{r}_i)$ est la vitesse du solvant au point $\vec{r}_i$.

- Modèle de Rouse

Dans le modèle de Rouse, on ne tient pas compte des interactions hydrodynamiques qui peuvent exister entre différentes unités de la chaîne. La vitesse du solvant $\vec{v}(\vec{r}_i)$ au point $\vec{r}_i$ est la vitesse $\vec{v}^0(\vec{r}_i)$ qu'aurait le solvant en l'absence du polymère.

Si on considère un solvant immobile : $\vec{v}^0(\vec{r}_i) = 0$, on obtient l'équation du mouvement de la $i^{\text{ème}}$ "perle" en reportant l'expression de la force $\vec{\phi}_i$ (III.6) dans l'équation (III.7).

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = W (\vec{a}_i - \vec{a}_{i-1}) \quad (\text{III.8})$$

$$\text{où } W = \frac{1}{\rho} \cdot 3 \frac{k_B T}{a^2} \quad (\text{III.9})$$

L'équation du mouvement de l'élongation du $i^{\text{ème}}$ "ressort" s'écrit à l'aide de (III.8) :

$$\frac{d\vec{a}_i}{dt} = W (\vec{a}_{i+1} - 2\vec{a}_i + \vec{a}_{i-1})$$

Par la suite, on ne s'intéressera qu'aux temps $t \gg \frac{1}{W}$ compatibles avec l'hypothèse initiale des temps longs, caractéristique du modèle à sous-chaîne gaussienne.

- Modèle de Zimm

Dans le modèle de Zimm on tient compte des interactions hydrodynamiques qui existent entre différentes "perles" constituant la chaîne. Lorsqu'une "perle" se déplace avec une certaine vitesse, elle crée autour d'elle un champ de vitesses d'écoulement qui réagit sur les autres "perles".

L'expression du champ des vitesses ainsi créé est donnée par la formule d'Oseen ²

$$\vec{v}(\vec{r}_i) = \vec{v}^0(\vec{r}_i) + \rho \sum_j \overline{\overline{A}}_{ij} \cdot \vec{\omega}_j \quad (\text{III.10})$$

où $\overline{\overline{A}}_{ij}$ est un tenseur de la forme ^{**} :

$$\overline{\overline{A}}_{ij} = \frac{1}{8\pi\eta_s |\vec{R}_{ij}|} \left\{ \overline{\overline{I}} + \frac{\vec{R}_{ij} \vec{R}_{ij}}{|\vec{R}_{ij}|^2} \right\} \quad (\text{III.11})$$

$\vec{R}_{ij}$ est la distance entre les "perles" i et j de la molécule.

η_s est la viscosité du solvant.

Supposons les forces $\vec{\phi}_i$ petites et linéarisons les équations. On peut alors faire la moyenne de $\overline{\overline{A}}_{ij}$ sur l'ensemble des configurations de la chaîne prises dans un état de forces nulles.

$$\overline{\overline{A}}_{ij} = \frac{1}{(6\pi^3)^{1/2} |i-j|^{1/2} a \eta_s}$$

Posons $T_{ij} = \overline{\overline{A}}_{ij}$

En supposant le solvant immobile, $\vec{v}^0(\vec{r}_i) = 0$, on obtient l'équation du mouvement de : l'élongation $\vec{a}_i$ de la i^{ème} sous-chaîne.

* Cette formule est équivalente à la formule de Stokes ⁽³⁰⁾ donnant le champ des vitesses d'écoulement autour d'une sphère se déplaçant dans un fluide avec une vitesse $\vec{W}$

$$\vec{u}(\vec{r}) = \frac{3}{4} \frac{b(\vec{W} + \vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{W}))}{|\vec{r} - \vec{r}_b|} + \frac{1}{4} \frac{b^3 (\vec{W} - 3(\vec{n} \cdot \vec{W})\vec{n})}{|\vec{r} - \vec{r}_b|^3}$$

où $\vec{u}(\vec{r})$ est la vitesse du fluide au point $\vec{r}$.

$\vec{r}_b$ repère la position de la sphère de rayon b

$$\vec{n} = \frac{\vec{r} - \vec{r}_b}{|\vec{r} - \vec{r}_b|}$$

Le second terme n'intervient pas dans la formule d'Oseen : il disparaît si on effectue une moyenne angulaire.

** Le dyadique $\vec{A} \vec{B}$ a pour composantes :

$$(\vec{A} \vec{B})_{\alpha\beta} = A_{\alpha} B_{\beta}$$

$$\frac{d\vec{a}_i}{dt} = -W \left[(2\vec{a}_i - \vec{a}_{i+1} - \vec{a}_{i-1}) + \sum_{j \neq i} \rho T_{ij} (2\vec{a}_j - \vec{a}_{j+1} - \vec{a}_{j-1}) \right] \quad (\text{III.12})$$

avec $Wt \gg 1$.

Posons maintenant :

$$h_0 = \frac{\rho}{(12\pi^3)^{1/2} a \eta_s} \quad (\text{III.13})$$

On obtient :

$$\rho T_{ij} = \frac{h_0 \sqrt{2}}{|j-i|^{1/2}}$$

$$h = h_0 \sqrt{N} \quad (\text{III.14})$$

apparaît comme un paramètre caractérisant la force des interactions hydrodynamiques
L'équation (III.12) peut s'écrire sous la forme matricielle :

$$\frac{d}{dt} \vec{A} = -W H B \vec{A} \quad (\text{III.15})$$

où $\vec{A}$ est le vecteur $\begin{bmatrix} \vec{a}_0 \\ \vec{a}_1 \\ \vdots \\ \vec{a}_N \end{bmatrix}$

B est la matrice d'ordre $N + 1$

$$B = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & & & \\ 0 & -1 & 2 & -1 & & \\ & & & \ddots & & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -1 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix}$$

et H est la matrice définie par :

$$H_{ii} = 1$$

$$H_{ik} = \rho T_{ik} \quad i \neq k$$

La recherche des modes propres et des temps de relaxation se ramène à celle des vecteurs et valeurs propres de la matrice $H B$, c'est-à-dire des $|\alpha_k\rangle$ et λ_k tels que :

$$H B |\alpha_k\rangle = \lambda_k |\alpha_k\rangle, 0 \leq k \leq N \quad (\text{III.16})$$

Pour N grand, on peut remplacer le modèle discret de "perles" par un modèle continu.

Posons :

$$\alpha_j = \left(\frac{2}{N}\right)^{1/2} \alpha(s)$$

avec les relations sur i et j : $\frac{2j}{N} - 1 = s$, $\frac{2i}{N} - 1 = r$

On remplace les sommes sur i par des intégrales avec la correspondance suivante :

$$\sum_{i=0}^N = \frac{N}{2} \int_{-1}^{+1} dr$$

La résolution de (III.16) est ramenée à la recherche de la solution de l'équation intégrale-différentielle :

$$\alpha''(r) + h \int_{-1}^{+1} \alpha''(s) (|r-s|)^{-1/2} ds = -\frac{N^2}{4} \lambda \alpha(r) \quad (\text{III.17})$$

avec la condition aux limites $\alpha'(\pm 1) = 0$. Les fonctions propres ainsi déterminées ont pour composantes :

$$\alpha_k(r) = \cos\left(\pi \frac{k}{2} r\right) \text{ ou } \sin\left(\pi \frac{k}{2} r\right)$$

ou, si l'on repasse au spectre discontinu :

$$\alpha_{k,j} = \sqrt{\frac{2}{N}} \sin\left(\pi \frac{k}{N} j\right) \text{ ou } \sqrt{\frac{2}{N}} \cos\left(\pi \frac{k}{N} j\right)$$

La résolution de l'équation (III.17) a été faite par Rouse et Zimm dans les deux cas limites a) et b) suivants :

- a) $h \ll 1$

Rouse⁽¹⁾ a judicieusement résolu le problème à l'aide d'une transformation orthogonale des coordonnées. Il obtient alors :

$$\lambda_k = \frac{\pi^2}{N^2} k^2 \quad (\text{III.18})$$

- b) $h \gg 1$

Zimm⁽⁵⁾ a également utilisé des transformations orthogonales de coordonnées et obtenu les valeurs propres λ_k .

Les valeurs propres des premiers modes sont en fait tabulées et données dans l'appendice 1. Pour les modes d'ordre supérieur ($k > 7$) une formule asymptotique conduit aux valeurs suivantes :

$$\lambda_k = 2 \frac{h}{N^2} \pi^2 k^{3/2} \left(1 - \frac{1}{2\pi k}\right) \quad (\text{III.19})$$

Kästner⁽³¹⁾ a montré qu'en fait on pouvait utiliser la forme asymptotique (III.19) même pour des k petits.

- c) Dans le cas où h est quelconque Tschoegl⁽³²⁾ a montré que le comportement était intermédiaire entre les deux cas. Plus exactement, il a utilisé la forme suivante pour les valeurs propres :

$$\lambda_k = \frac{\pi^2}{N^2} \left(k^2 + \frac{4h}{\pi^2} \lambda'_k\right) \quad (\text{III.20})$$

Nous donnons dans l'appendice 1 l'expression des λ'_k que nous avons utilisée dans nos calculs et qui, dans la limite $h \gg 1$, redonne les valeurs λ_k proposées par Zimm.

3) Calcul de la susceptibilité

A l'aide des résultats de Rouse et Zimm que nous venons de rappeler, nous avons calculé la réponse diélectrique de l'ensemble de chaînes avec dipôle unique⁽³³⁾. Pour cela, nous avons utilisé le modèle à sous-chaînes gaussiennes précédent. Dans ce modèle, on néglige les différences d'énergie interne entre les

configurations trans et gauche. Pour une température donnée, l'énergie interne des différentes chaînes comprenant N sous-unités gaussiennes (N étant fixé) est la même. Les différences d'énergie libre entre différentes configurations sont d'origine purement entropiques.

Dans ces conditions, on peut remplacer la moyenne thermique qui intervient dans la fonction de corrélation dipôle-dipôle définie par (III.3) par une moyenne sur l'ensemble des configurations des chaînes. La fonction d'autocorrélation $G_{nm}(t_0, t)$ est définie par :

$$G_{nm}(t_0, t) = \frac{1}{a^2} \langle \vec{a}_n(t_0) \cdot \vec{a}_m(t) \rangle$$

où maintenant $\langle \rangle$ indique une moyenne sur l'ensemble des configurations.

$G_{nm}(t_0, t)$ est solution de l'équation du mouvement (III.15) et se calcule à partir des vecteurs propres $|\alpha_k\rangle$ de l'opérateur $W H B$ avec la condition initiale :

$$G_{nm}(t_0, t_0) = \delta_{nm}$$

Dans le cas d'une chaîne avec des extrémités libres où la relaxation est rapide, les modes propres utilisés ont pour composantes :

$$\alpha_{k,n} = \sqrt{\frac{2}{N}} \sin\left(\frac{\pi k}{N} n\right), \quad n = 0, N$$

La fonction de corrélation s'écrit :

$$G_{nm}(t_0, t) = \sum_k \alpha_{k,n} \alpha_{k,m} e^{-\frac{t-t_0}{\tau_k}} \quad (\text{III.21})$$

La relation entre les temps de relaxation τ_k et les λ_k définis par (III.16) est :

$$\frac{1}{\tau_k} = W \lambda_k \quad (\text{III.22})$$

Un calcul fait par de Gennes et Dubois-Violette⁽³⁴⁾ donnait une forme de $G_{nm}(t_0, t)$ analogue.

Notons que les temps de relaxation ainsi définis ne dépendent que de la fréquence réduite $\frac{W}{N^2}$ et du paramètre hydrodynamique h et sont bien indépendants du choix des sous-chaînes gaussiennes. Un raisonnement simple permet d'obtenir "à priori" ce résultat.

Considérons une chaîne de N_T monomères et de friction globale ρ_T . Divisons la respectivement en N_1 et N_2 sous-chaînes gaussiennes de longueur quadratique a_1^2 et a_2^2 .

Soient ρ_1 et ρ_2 les coefficients de friction de ces sous-chaînes auxquelles on attribue des fréquences de saut W_1 et W_2 définies par (III.9).

Si on néglige la viscosité interne des chaînes (pas d'interaction intramoléculaire, ou entre "perles") le coefficient de friction total de la chaîne peut s'écrire :

$$\rho_T = \rho_1 N_1 = \rho_2 N_2$$

Les sous-chaînes étant gaussiennes, on a l'équation :

$$a_2^2 = n a_1^2 \text{ où } n = \frac{N_2}{N_1}$$

ce qui donne la relation attendue pour les fréquences réduites :

$$\frac{W_1}{N_1^2} = \frac{W_2}{N_2^2}$$

Montrons d'autre part que le paramètre h est lui aussi indépendant du choix des sous-chaînes.

Suivant les équations (III.13 et 14) :

$$h = K \frac{\rho \sqrt{N}}{a} = K \frac{\rho N}{a \sqrt{N}}$$

où K est un coefficient numérique, h est donc proportionnel à $\rho N / a \sqrt{N}$, rapport de la friction globale $\rho_T = N \rho$ à la longueur quadratique moyenne $\sqrt{R^2} = a \sqrt{N}$ de la chaîne. Ces deux grandeurs et par conséquent h , ne dépendent pas du choix des sous-chaînes.

Le calcul de la fonction de corrélation $G(t)$ définie par (III.4) conduit à :

$$G(t) = \frac{2}{N} \sum_{k \text{ impair}}^N e^{-\frac{t}{\tau_k}} \quad (\text{III.23})$$

Cette fonction de corrélation a été calculée dans le cas où la chaîne ne porte qu'un seul dipôle en son milieu (dirigé le long de la chaîne).

Donnons pour comparaison la fonction de corrélation $G_T(t)$ correspondant à une chaîne où toutes les unités monomères portent un tel dipôle.

Dans ce cas, tous les dipôles d'une même chaîne sont corrélés entre eux et $G_T(t)$ est donnée par :

$$G_T(t) = \frac{\langle \sum_{i,j} \vec{\mu}_i(0) \cdot \vec{\mu}_j(t) \rangle}{\langle \sum_{i,j} \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j \rangle} = \frac{1}{N} \sum_{i,j} G_{ij}(t)$$

où $G_{ij}(t)$ est défini dans l'équation (III.21).

En utilisant la relation :

$$\sum_{i,j} \alpha_{k,i} \alpha_{k,j} = \frac{8}{\pi^2} \frac{N}{k^2}$$

on obtient pour $G_T(t)$ l'expression :

$$G_T(t) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{\substack{k \\ \text{impair}}} \frac{e^{-\frac{t}{\tau(k)}}}{k^2}$$

Alors que tous les temps de relaxation interviennent dans $G(t)$, ici chaque mode de vecteur d'onde k ne contribue à $G_T(t)$ qu'avec un poids $\frac{1}{k^2}$. Dans ce cas, seuls les modes où k est petit interviennent. La relaxation est caractéristique des temps les plus longs $\frac{1}{\tau_1} = W \lambda_1 \approx \frac{1}{N^2}$ donnés par les expressions (III.18) et (III.19) des modèles de Rouse et Zimm. Ceci explique les expériences où on observe une fréquence de relaxation $f_m \approx \frac{1}{M^2}$ (où M est la masse moléculaire du polymère).

Dans le cas que nous avons considéré, on ne peut plus définir un seul temps de Debye caractérisant la relaxation du système; on s'attend donc à observer des diagrammes de Cole et Cole^{*} différents.

* Dans un diagramme de Cole et Cole⁽³⁵⁾, on trace la partie imaginaire $\epsilon''(\omega)$ de la constante diélectrique en fonction de sa partie réelle $\epsilon'(\omega)$. Le diagramme caractéristique d'un processus à un seul temps de relaxation est alors un demi-cercle.

On peut écrire la susceptibilité $\hat{\chi}(\omega)$ sous la forme :

$$\hat{\chi}(\omega) = \chi'(\omega) - i \chi''(\omega) = \chi_S (1 + B) \quad (\text{III.24})$$

où

$$B = - \frac{2}{N} i\omega \sum_{k \text{ impair}} \frac{1}{i\omega + \frac{1}{\tau_k}} \quad (\text{III.25})$$

avec la condition $\frac{\omega}{W} \ll 1$ correspondant à l'hypothèse des temps longs. Il sera utile, pour pouvoir tracer des diagrammes de Cole et Cole⁽³⁵⁾ classiquement utilisés dans les expériences de relaxation diélectrique, d'employer les variables sans dimension X et Y

$$X = \left(\frac{\chi'}{\chi_S} - 1 \right) N \quad (\text{III.26})$$

$$Y = \frac{\chi''}{\chi_S} \cdot N \quad (\text{III.27})$$

En utilisant (III.24) et (III.25), on obtient :

$$X = - 2\alpha^2 \sum_{k \text{ impair}} \frac{1}{\alpha^2 + b_k^2}$$

$$Y = 2\alpha \sum_{k \text{ impair}} \frac{1}{\alpha^2 + b_k^2}$$

$$\text{où } b_k = \frac{\lambda_k}{\lambda_1}$$

et

$$\alpha = \frac{1}{\lambda_1} \frac{\omega}{W} = \frac{N^2}{W} \frac{\omega}{\pi^2} \left(1 + \frac{4h}{\pi^2} \lambda'_1 \right) \quad (\text{III.28})$$

est une fréquence réduite indépendante du choix des sous-chaînes gaussiennes.

Nous verrons que les expériences de relaxation diélectrique de chaînes comportant un seul dipôle permettent de déterminer la friction ρ ou la fréquence de saut W . Un ordre de grandeur peut être obtenu en assimilant la sous-chaîne à une sphère de Stokes de rayon $R = \sqrt{a^2}$. Pour une chaîne de type polyéthylène ou poly-

oxyéthylène $\overline{a^2} \simeq 2qa_0^2$ où q est le nombre de chaînons dans la sous-chaîne et a_0 la longueur d'une liaison.

$$a \simeq 10 \text{ Å pour } q \simeq 20 \text{ et } a_0 \simeq 1,5 \text{ Å}$$

La friction $\rho = 6\pi \eta_S$ est alors de l'ordre de $2 \cdot 10^{-8}$ CGS pour un solvant de nature organique où $\eta_S \simeq 10^{-1}$ Poise.

On peut également estimer la friction d'une sous-chaîne d'une vingtaine d'éléments, de type polyéthylène, comme équivalente à celle d'une molécule courte de même type.

Dans le cas de l'eptaoxyéthylène glycol dans l'eau (36):
 $D \simeq 4 \times 10^{-6}$ CGS, ce qui donne $\rho \simeq 10^{-8}$ ou 10^{-7} CGS pour un solvant organique.

On peut ainsi estimer que la friction de sous-chaînes gaussiennes comprenant une vingtaine d'éléments est, dans un solvant organique, de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} CGS, ce qui donne une valeur de 10^8 à 10^9 s^{-1} pour la fréquence de saut W correspondante.

Si on néglige les interactions intramoléculaires on peut écrire :

$$\rho = q \xi_0$$

où ξ_0 est le coefficient de friction d'un monomère. W s'écrit à l'aide de (III.9) :

$$W = \frac{W_0}{q^2} \text{ où } W_0 = \frac{3kT}{2a_0^2 \xi_0}$$

On obtient ainsi pour W_0 une valeur qui est bien de l'ordre d'une fréquence microscopique de saut ($W_0 \simeq 5 \cdot 10^{10}$ à $5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ pour $\rho \simeq 10^{-7}$ à 10^{-8} CGS).

Cette valeur est en accord raisonnable avec celle que l'on peut déduire des expériences de relaxation diélectrique sur du polyoxyéthylène dans le benzène (22) où on observe une perte diélectrique maximum pour des fréquences de quelques 10^{10} Hz correspondant à un mode local de relaxation.

- Cas des solutions diluées

La viscosité η_S est bien déterminée ($\eta_S \simeq 10^{-1}$ à 10^{-2} CGS) et h_0 défini par (III.13) est alors de l'ordre de l'unité. Ceci entraîne que $h \gg 1$.

Le paramètre h a été déterminé par des expériences de viscosité dynamique sur de nombreux polymères (37). Ces expériences confirment que $h \gg 1$ dans le

cas de solutions diluées et de poids moléculaires pas trop élevés.

- Cas des solutions concentrées

Le coefficient de friction ρ et la viscosité η sont alors des valeurs "effectives" qui dépendent de la concentration et du poids moléculaire. On observe, dans les expériences de viscosité dynamique, un comportement de type Rouse dans le cas de solutions concentrées et de poids moléculaires élevés.

La force apparente de l'interaction hydrodynamique h diminue quand la concentration et les dimensions moléculaires augmentent séparément ou conjointement⁽³⁸⁾. Nous allons voir notamment que les expériences de relaxation diélectrique permettent de déterminer l'importance des interactions hydrodynamiques. Nous avons tracé sur la fig. 9 les diagrammes de Cole et Cole pour différentes valeurs de h . X et Y ont été calculés sur ordinateur pour h quelconque. Quand h augmente, on a passage d'un comportement de type Rouse ($h \ll 1$) où les interactions hydrodynamiques ne sont pas apparentes à un comportement de type Zimm ($h \gg 1$) où les interactions hydrodynamiques sont dominantes.

Il est intéressant d'étudier ces deux cas extrêmes où l'on peut calculer de façon analytique la susceptibilité électrique.

α) Comportement de type Rouse - $h \ll 1$

Dans le cas où les interactions hydrodynamiques sont faibles, le spectre des temps de relaxation du polymère est particulièrement simple ($\frac{1}{\tau} \sim k^2$). La susceptibilité électrique se calcule alors aisément.

B et α s'écrivent en utilisant les définitions (III.25) et (III.28) :

$$B = B_R = -i\alpha_R \frac{2}{N} \sum_{k \text{ impair}} \frac{1}{i\alpha_R + k^2}$$

$$\alpha = \alpha_R = \frac{\omega}{W} \frac{N^2}{\pi^2}$$

Après calculs, on trouve pour l'expression de B_R :

$$B_R = -i\sqrt{\frac{\alpha}{2}} \frac{\pi}{N} (1+i) \left(\cotg(\pi\sqrt{\alpha}) e^{\frac{3i\pi}{4}} - \frac{1}{2} \cotg\left(\frac{\pi\sqrt{\alpha}}{2}\right) e^{\frac{3i\pi}{4}} \right)$$

On distingue deux domaines en fréquence, l'un basse fréquence $\alpha_R \ll 1$ dépendant de la longueur de la chaîne et l'autre haute fréquence $\alpha_R \gg 1$ (dans la limite de validité du modèle $\frac{\omega}{W} \ll 1$) où la longueur de la chaîne n'intervient plus.

- Dans la limite basse fréquence, $\alpha_R \ll 1$, on obtient un diagramme de Cole et Cole de forme parabolique.

En effet, on a alors :

$$B_R = -\frac{i\pi^2}{4N} \alpha_R - \frac{\pi^4}{48N} \alpha_R^2$$

ce qui donne, pour les parties réelle X et imaginaire Y , des susceptibilités réduites :

$$X = -\frac{\pi^4}{48} \alpha_R^2$$

$$Y = \frac{\pi^2}{4} \alpha_R$$

Une première analyse en fréquence permet, à ce stade, de déterminer $\frac{W}{N^2}$, soit W si la masse moléculaire est connue. Comme on pouvait s'y attendre, cette partie basse fréquence du diagramme dépend de N (ou de la masse moléculaire du polymère).

- Etudions maintenant le domaine, à plus haute fréquence, où

$$1 \ll \alpha_R \ll \frac{N^2}{\pi^2} ;$$

la limite $\alpha_R \ll \frac{N^2}{\pi^2}$ correspond à la limite de validité du modèle à sous-chaîne gaussienne ($\frac{\omega}{W} \ll 1$).

Le diagramme de Cole et Cole a alors une forme particulièrement simple : il est rectiligne. Les coordonnées X et Y sont données par :

$$X = -\frac{\pi}{2\sqrt{2}} \sqrt{\alpha_R}$$

$$Y = \frac{\pi}{2\sqrt{2}} \sqrt{\alpha_R}$$

Cette partie haute fréquence qui correspond à un modèle de chaîne infinie est bien indépendante de la longueur de la chaîne. En effet, $\sqrt{\alpha_R} \sim N$ ainsi

que X et Y d'après leur définition même ((III.26) et (III.27)). Le diagramme de Cole et Cole correspondant à des interactions hydrodynamiques faibles est donc caractérisé par une partie rectiligne (de pente - 1) pour des fréquences $\omega > \omega_{DR}$ où

$$\omega_{DR} = \frac{W\pi^2}{N^2} \text{ correspond à } \alpha_{DR} = 1 \quad .$$

Cette forme particulièrement simple du diagramme permet d'une part de déterminer facilement si l'on est dans un régime d'interactions hydrodynamiques faibles et, d'autre part, si c'est le cas, de calculer la friction ρ (ou la fréquence de saut W) des sous-chaînes.

Notons que cette limite haute fréquence est typiquement atteinte pour des fréquences $\omega_{DR} \approx 10^6$ à 10^7 s^{-1} pour une chaîne de polyéthylène comprenant une cinquantaine de sous-chaînes gaussiennes.

Il est intéressant de trouver également la forme du diagramme dans le cas où les interactions hydrodynamiques sont prépondérantes.

β) Comportement de type Zimm - $h \gg 1$

Le spectre des temps de relaxation caractérisant de fortes interactions hydrodynamiques est de la forme $\frac{1}{\tau} \sim k^{3/2}$. Notons qu'en toute rigueur ceci n'est vrai que pour des modes de vecteur d'onde $k > 7$. Les diagrammes de Cole et Cole ont été tracés (fig. 9) en tenant compte des valeurs exactes, aux faibles k, des temps de relaxation donnés dans l'appendice 1. Les résultats diffèrent assez peu de ceux trouvés avec la forme approchée, $\frac{1}{\tau} \sim k^{3/2}$ (notés $h = \infty$ sur la figure 9). Nous allons donc utiliser cette forme de spectre pour calculer analytiquement la susceptibilité diélectrique. Dans ces conditions, B s'écrit :

$$B = B_Z \approx -i\alpha_Z \frac{2}{N} \sum_{k \text{ impair}} \frac{1}{i\alpha_Z + k^{3/2}} \quad (\text{III.29})$$

$$\text{où } \alpha_Z = \frac{\omega}{W} \frac{N^2}{\pi^2} \frac{1}{2h}$$

L'allure du spectre $(\frac{1}{\tau} \sim k^{3/2})$ dépend essentiellement de la forme des interactions hydrodynamiques prises en considération, définies par les équations (III.10) et (III.11). Montrons que pour les fréquences qui nous intéressent $(\frac{\omega}{W} \ll 1)$ l'expression du champ des vitesses considérée (eq. III.10) reste valable. En effet, à une fréquence ω donnée, les modes qui interviennent de façon prépondérante sont ceux de vecteur d'onde $k \approx \alpha_Z^{2/3}$, ce qui correspond à une distance spatiale (le long de la chaîne) ou à un nombre de segments $n \approx \frac{N}{\pi} \alpha_Z^{1/3}$, soit encore à une distance, $\delta_R = \sqrt{n} a$, dans l'espace. La formule statique donnant le champ des vitesses reste valable à la fréquence ω si les distances δ_R concernées sont inférieures à la profondeur de pénétration δ des ondes transverses.

Ceci donne la condition :

$$\delta_R \ll \delta = \sqrt{\frac{2\eta}{d\omega}} \quad (\text{III.30})$$

où d est la masse volumique.

Le rapport $(\frac{\delta_R}{\delta})^2$ s'écrit :

$$\left(\frac{\delta_R}{\delta}\right)^2 = \frac{a^2 d W}{\eta} (2 h_0 \sqrt{\pi})^{2/3} \left(\frac{\omega}{W}\right)^{1/3} ;$$

$$\text{or } \frac{a^2 d W}{\eta} (2 h_0 \sqrt{\pi})^{2/3} < 1$$

et la condition (III.30) est bien vérifiée pour des fréquences $\omega \ll W$.

- Une étude basse fréquence $\alpha_Z \ll 1$ conduit à un diagramme de Cole et Cole de forme parabolique. En effet, on a alors :

$$B = -i\alpha_Z \frac{2}{N} (1-2)^{-3/2} \zeta(3/2) - \alpha_Z^2 \frac{7}{4N} \zeta(3)$$

où $\zeta(x)$ est la fonction zêta de Riemann, ce qui donne pour la partie réelle X , et complexe Y , de la susceptibilité diélectrique réduite :

$$X = -2,1 \alpha_Z^2$$

$$Y = 3,4 \alpha_Z$$

- Le régime à plus haute fréquence, dans la limite de validité du modèle $(\frac{\omega}{W} \ll 1)$, défini par :

$$1 \ll \alpha_Z \ll \frac{N^2}{\pi^2} \frac{1}{2h}$$

est caractérisé par une partie rectiligne du diagramme.

Pour des fréquences $\alpha_Z \gg 1$, on peut remplacer la somme sur k qui intervient dans l'expression (III.29) de B_Z par une intégrale, ce qui donne :

$$B_Z = - \frac{2}{3} \frac{\pi}{N} \alpha_Z^{2/3} \left(i + \frac{1}{\sqrt{3}} \right)$$

ou encore :

$$X = - \frac{2}{3} \frac{\pi}{\sqrt{3}} \alpha_Z^{2/3}$$

et

$$Y = \frac{2}{3} \pi \alpha_Z^{2/3}$$

On retrouve bien sûr que cette partie haute fréquence est indépendante de la longueur de la chaîne, donc de son poids moléculaire. Il est remarquable de constater que là encore, la partie haute fréquence du diagramme de Cole et Cole est rectiligne. Ce qui distingue ce cas, concernant des interactions hydrodynamiques importantes, du précédent (où les interactions étaient non apparentes), c'est la valeur $-\sqrt{3}$ de la pente du diagramme (au lieu de -1) pour des fréquences $\omega > \omega_{DZ}$.

$$\omega_{DZ} = W \frac{\pi^2}{N^{3/2}} 2 h_0 \text{ correspond à } \alpha_{DZ} = 1$$

$$\omega_{DZ} \text{ que l'on peut écrire sous la forme } \omega_{DZ} = \frac{2\pi^2}{(12\pi^3)^{1/2}} \frac{3kT}{\eta} \frac{1}{(\sqrt{N} a)^3}$$

est de l'ordre de $3 \cdot 10^6$ hertz pour une chaîne polyéthylénique comprenant une cinquantaine de sous-chaînes ($a \approx 10 \text{ \AA}$, $\eta \approx 10^{-1}$).

En conclusion, les expériences de relaxation diélectrique permettent de déterminer l'importance des interactions hydrodynamiques. En effet, les diagrammes de Cole et Cole obtenus dépendent du paramètre h caractérisant la force des interactions hydrodynamiques. Notamment les diagrammes correspondant aux deux cas limites $h \ll 1$ et $h \gg 1$ ont une forme particulièrement simple dans un domaine haute fréquence (compatible avec le modèle à sous-chaînes gaussiennes où la fréquence ω satisfait à la condition $\omega \ll W$).

Dans le premier cas, correspondant à un comportement de type Rouse, où les interactions hydrodynamiques ne sont pas apparentes, le diagramme présente une partie rectiligne de pente -1 (fig.9) pour des fréquences $\omega > \omega_{DR}$. On peut

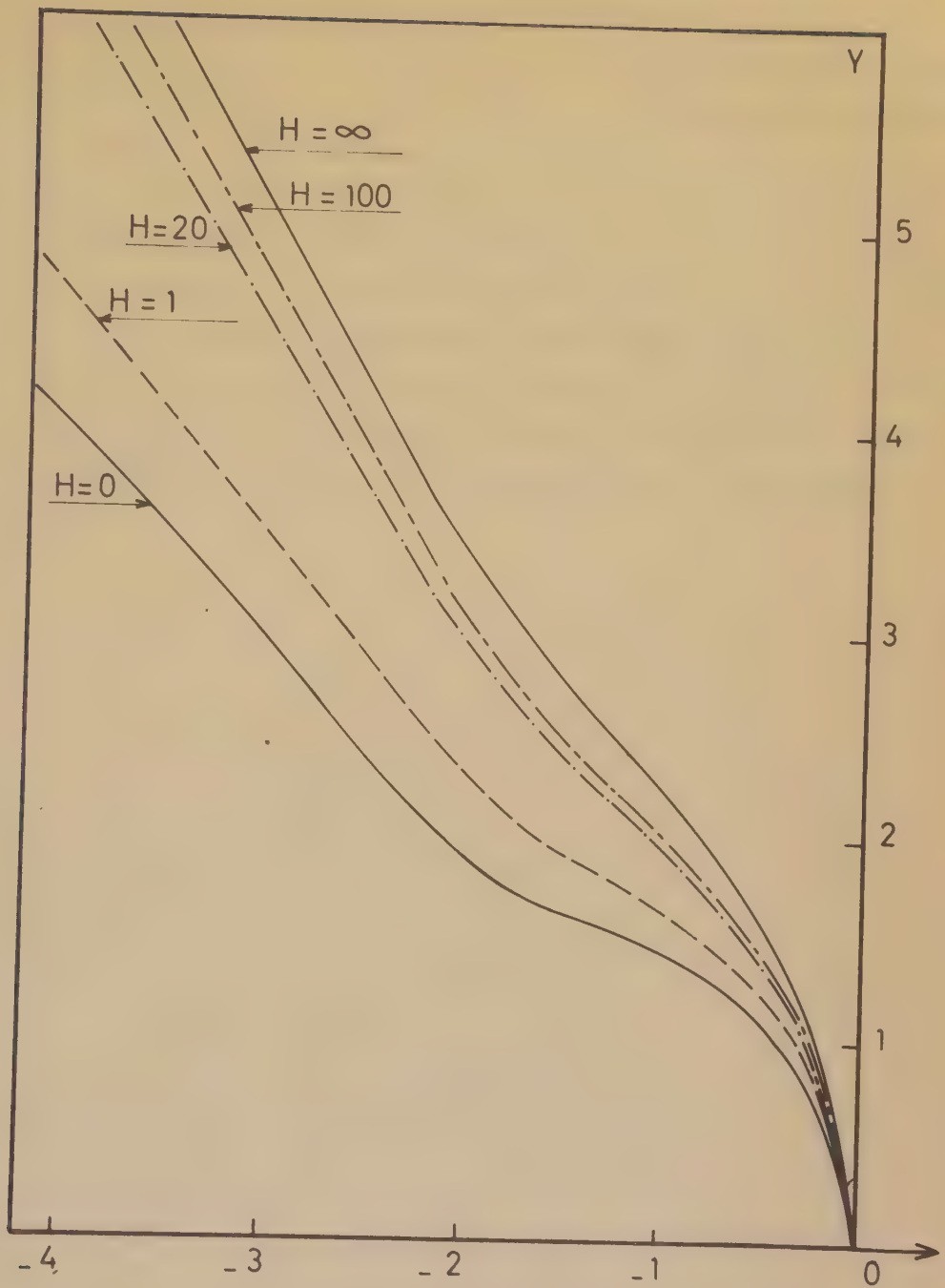


Figure 9 : Diagramme de Cole et Cole tracé en unités réduites.

$$X = \left(\frac{\chi'}{\chi_S} - 1 \right) N \quad Y = \frac{\chi''}{\chi_S} N$$

pour différentes valeurs du paramètre hydrodynamique h .

alors déterminer le coefficient de friction d'une unité de la chaîne.

Dans le deuxième cas, correspondant à un comportement de type Zimm, où les interactions hydrodynamiques sont importantes, le diagramme présente une partie rectiligne de pente $-\sqrt{3}$ (fig.9) pour des fréquences $\omega > \omega_{DZ}$.

ω_{DR} et ω_{DZ} sont d'autant plus faibles que la chaîne est longue, mais les expériences de relaxation diélectrique nécessitent en pratique un minimum de un dipôle actif pour une vingtaine de molécules passives de taille comparable⁽³⁹⁾.

Si on suppose qu'on observe la relaxation jusqu'à des fréquences $\frac{\omega}{2\pi} \approx 10$ Mégacycles, cela impose, pour pouvoir atteindre la région $\omega > \omega_{DR}$, que $\omega < 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Ceci semble être le cas d'après nos estimations. De plus, en tout état de cause, on peut jouer sur la valeur de W en se plaçant au voisinage d'une transition glace $\longleftrightarrow$ liquide.

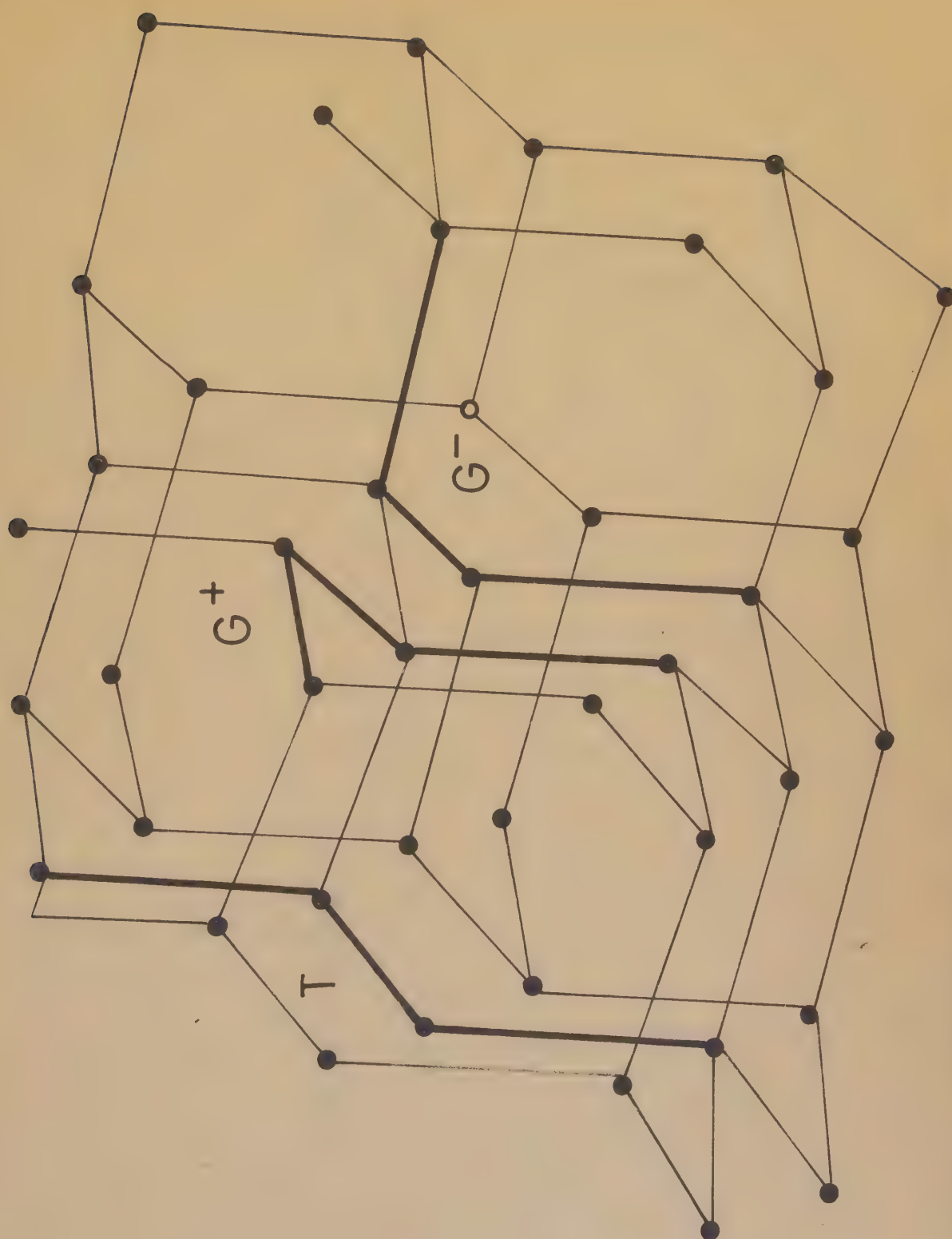


Figure 10 : Les conformations de la chaîne sont inscrites sur le réseau du diamant. On suppose que la conformation de trois segments consécutifs est soit exactement "trans" (T), soit exactement "gauche" (G^+ ou G^-).

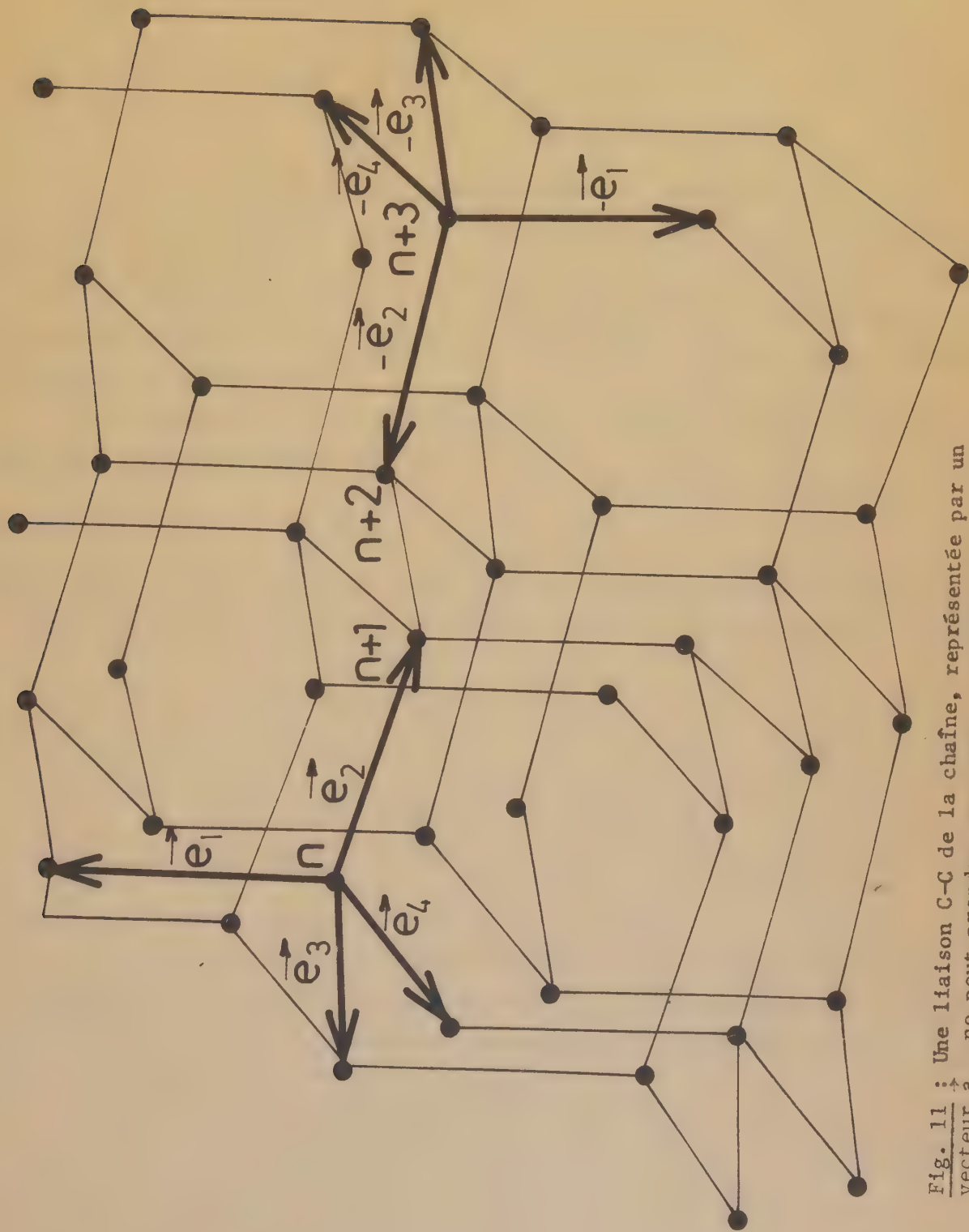


Fig. 11 : Une liaison C-C de la chaîne, représentée par un vecteur $\vec{a}_n$, ne peut prendre que quatre orientations :

$\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3, \vec{e}_4$, si n est pair
 $-\vec{e}_1, -\vec{e}_2, -\vec{e}_3, -\vec{e}_4$, si n est impair

$$\begin{aligned} \vec{a}_n &= \begin{aligned} &+ \vec{e}_1 \\ &+ \vec{e}_2 \\ &+ \vec{e}_3 \\ &+ \vec{e}_4 \end{aligned} && \text{si } n \text{ est pair} \\ \\ \vec{a}_n &= \begin{aligned} &- \vec{e}_1 \\ &- \vec{e}_2 \\ &- \vec{e}_3 \\ &- \vec{e}_4 \end{aligned} && \text{si } n \text{ est impair.} \end{aligned}$$

Les changements de conformation peuvent être décomposés en "sauts" élémentaires au cours desquels quelques liaisons C-C consécutives se déplacent simultanément pour aller occuper une nouvelle position dans le réseau. Sur le réseau du diamant, il n'est pas possible de faire des sauts impliquant un mouvement de moins de trois chaînons à la fois (fig.10), mais il existe des sauts permis intéressant 3 chaînons, 4 chaînons, etc...

On suppose que dans ses mouvements, la molécule ne peut revenir directement sur elle-même, c'est-à-dire :

$$\forall n \quad \vec{a}_n + \vec{a}_{n+1} \neq 0$$

Cette condition de corrélation entre premiers voisins ne représente pas des effets de volume exclu. La continuité de la chaîne impose la conservation du vecteur $\vec{T}$

$$\vec{T} = \vec{a}_n + \vec{a}_{n+1} + \dots + \vec{a}_{n+p-1}$$

pour un mouvement de p chaînons.

Notons $\pm \vec{e}_i^n$ le vecteur $\vec{a}_n = \pm \vec{e}_i$ et écrivons :

$$\vec{T} = \dots + \vec{e}_i^n - \vec{e}_j^{n+1} + \vec{e}_k^{n+2} - \vec{e}_l^{n+3} \dots = \dots + \vec{e}_i - \vec{e}_j + \vec{e}_k - \vec{e}_l \dots$$

où i, j, k, l peuvent prendre les valeurs 1, 2, 3 ou 4.

Les seuls mouvements élémentaires possibles (conservant le vecteur $\vec{T}$) correspondent soit à un échange d'orientation entre deux vecteurs $\vec{e}_i$ et $\vec{e}_k$ de même signe ($\pm \vec{e}_i \longleftrightarrow \pm \vec{e}_k$ $i \neq k$), soit à un changement d'orientation d'une paire $(+ \vec{e}_i, - \vec{e}_i)$ en une autre paire $(+ \vec{e}_f, - \vec{e}_f)$

$$(+ \vec{e}_i, - \vec{e}_i) \longleftrightarrow (+ \vec{e}_f, - \vec{e}_f) \quad f \neq i$$

a) Pour un mouvement concernant trois chaînons $n, n+1, n+2$, seul le premier processus est possible. On a alors échange d'orientation entre les vecteurs $\vec{a}_n$ et $\vec{a}_{n+2}$. Ces mouvements sont de la forme (fig.12) :

$$\begin{aligned} & -\vec{e}_p^{n+1} + \vec{e}_i^n - \vec{e}_j^{n+1} + \vec{e}_k^{n+2} - \vec{e}_q^{n+3} \\ \longrightarrow & \vec{e}_p^{n+1} + \vec{e}_k^n - \vec{e}_j^{n+1} + \vec{e}_i^{n+2} - \vec{e}_q^{n+3} \end{aligned}$$

$$i \neq j \neq k, p \text{ et } q \neq i, k$$

$$\text{où } \vec{T} = \vec{e}_k + \vec{e}_i - \vec{e}_j = \vec{cte}$$

b) Pour un mouvement concernant quatre chaînons ($n, n+1, n+2$ et $n+3$) ne se décomposant pas en mouvement de trois chaînons, seul le changement d'orientation d'une paire ($+\vec{e}_i, -\vec{e}_i$) en une autre paire ($+\vec{e}_f, -\vec{e}_f$) est possible.

L'hypothèse $\vec{a}_p + \vec{a}_{p+1} \neq 0$ implique que la paire concernée ne peut correspondre à deux segments consécutifs. Les mouvements à quatre chaînons consistent alors en un échange d'orientation de la paire $(\vec{a}_n, \vec{a}_{n+3})$ (fig.13) et s'écrivent

$$\begin{aligned} & -\vec{e}_p^{n+1} + \vec{e}_i^n - \vec{e}_j^{n+1} + \vec{e}_k^{n+2} - \vec{e}_i^{n+3} + \vec{e}_q^{n+4} \\ \longrightarrow & -\vec{e}_p^{n+1} + \vec{e}_f^n - \vec{e}_j^{n+1} + \vec{e}_k^{n+2} - \vec{e}_f^{n+3} + \vec{e}_q^{n+4} \end{aligned}$$

$$\text{avec } i \neq j \neq k; f \neq i, j, k, p \text{ et } q \neq i, f$$

$$\text{où } \vec{T} = \vec{e}_k - \vec{e}_j = \vec{cte}.$$

II - Calcul des temps de relaxation

Soit $p_a^n(t)$ la probabilité pour qu'à l'instant t la $n^{\text{ème}}$ liaison soit dirigée suivant $\vec{e}_a$, c'est-à-dire $\vec{a}_n = \pm \vec{e}_a$. Nous allons d'abord supposer que le $n^{\text{ème}}$ chaînon est quelconque au milieu de la chaîne, ce qui revient à négliger les effets spécifiques des extrémités de la chaîne.

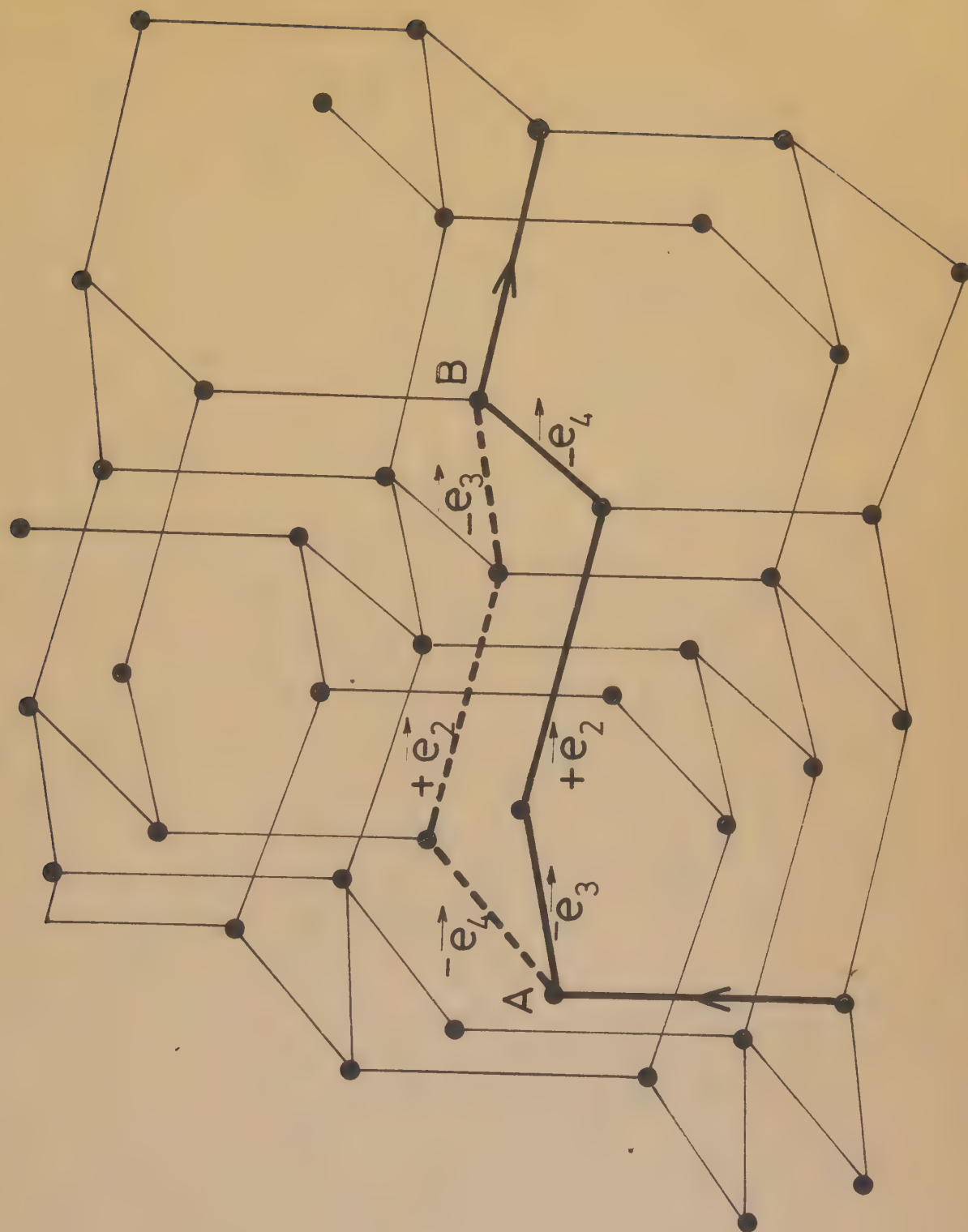


Figure 12 : Mouvement de la chaîne concernant trois chaînons.

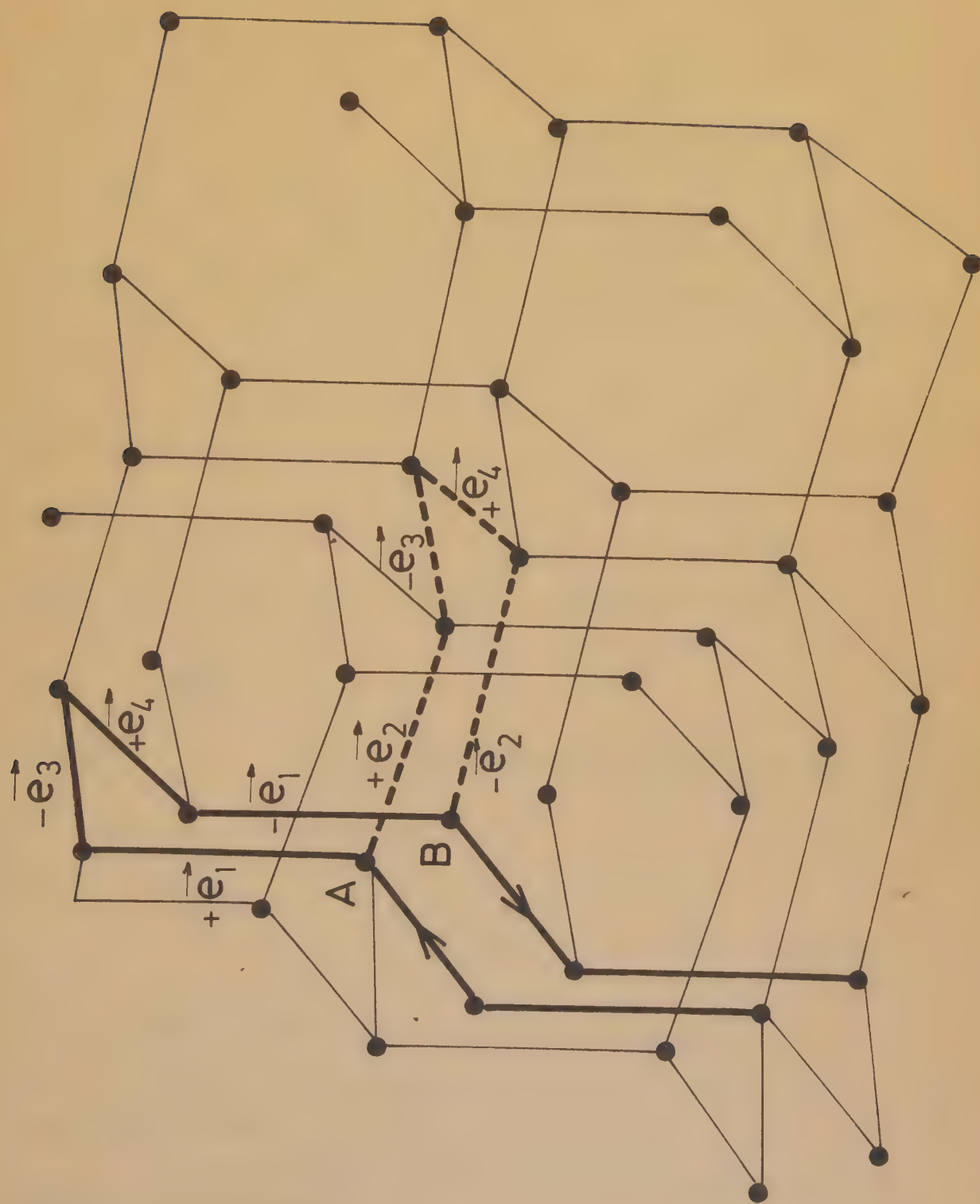


Figure 13 : Mouvement de la chaîne concernant quatre chaînons.

Les mouvements modifiant $P_a^n(t)$ sont des quatre types suivants :

$$a \neq j \neq k \quad f \neq a, j, k$$

- 1) $e_p^{n+1} e_a^n e_j^{n+1} e_k^{n+2} e_q^{n+3} \longrightarrow e_p^{n+1} e_k^n e_j^{n+1} e_a^{n+2} e_q^{n+3}$
- 2) $e_p^{n+1} e_k^n e_j^{n+1} e_a^{n+2} e_q^{n+3} \longrightarrow e_p^{n+1} e_a^n e_j^{n+1} e_k^{n+2} e_q^{n+3}$
- 3) $e_p^{n+1} e_a^n e_j^{n+1} e_k^{n+2} e_a^{n+3} e_q^{n+4} \longrightarrow e_p^{n+1} e_f^n e_j^{n+1} e_k^{n+2} e_f^{n+3} e_q^{n+4}$
- 4) $e_p^{n+1} e_f^n e_j^{n+1} e_k^{n+2} e_f^{n+3} e_q^{n+4} \longrightarrow e_p^{n+1} e_a^n e_j^{n+1} e_k^{n+2} e_a^{n+3} e_q^{n+4}$

pour 1 et 2

$$p, q \neq a, k$$

pour 3 et 4

$$p, q \neq a, f$$

d'où :

$$\begin{aligned} \frac{dP_a^n}{dt} = & -W_3 \sum_{\substack{k \neq a, \\ j \neq a, k, \\ p \neq a, k, \\ q \neq a, k}} (P_{p a j k q}^{n+1 n n+1 n+2 n+3} - P_{p k j a q}^{n+1 n n+1 n+2 n+3}), \\ & -W_4 \sum_{f \neq a} (P_{p a j k a q}^{n+1 n n+1 n+2 n+3 n+3} - P_{p f j k f q}^{n+1 n n+1 n+2 n+3 n+4}), \end{aligned} \quad (IV.2)$$

$j \neq a, f$
 $k \neq a, f, j$
 $q \neq a, f$
 $p \neq a, f$

W_3 et W_4 sont les fréquences de sauts à 3 et 4 chaînons.

$P_{p a j k q}^{n-1 n n+1 n+2 n+3}$ est la probabilité pour que les chaînons $n-1, n, \dots, n+3$ soient dans les directions, $p, a, \dots, q$.

Cette probabilité est nulle si deux indices voisins n et $n+1$ sont indexés par la même lettre.

Chacun des termes de (IV.2) se calculant de la même façon, nous allons expliciter le calcul du premier terme.

$$\sum_{\substack{c \neq a \\ b \neq a, c \\ d \neq a, c \\ e \neq a, c}} p_{d a b c e}^{n+1 \ n \ n+1 \ n+2 \ n+3} = \sum_{\substack{c \neq a \\ b \neq a, c \\ d \neq a, c}} (p_{d a b c}^{n+1 \ n \ n+1 \ n+2} - p_{d a b c a}^{n+1 \ n \ n+1 \ n+2 \ n+3}) \quad (\text{IV.3})$$

$$= \sum_{\substack{c \neq a \\ b \neq a, c}} (p_{a b c}^{n \ n+1 \ n+2} - p_{c a b c}^{n+1 \ n \ n+1 \ n+2} - p_{a b c a}^{n \ n+1 \ n+2 \ n+3} + p_{c a b c a}^{n+1 \ n \ n+1 \ n+2 \ n+3})$$

$$= \sum_{c \neq a} (p_{a c}^{n \ n+2} - p_{c a c}^{n+1 \ n \ n+2} - p_{a c a}^{n \ n+2 \ n+3} + p_{c a c a}^{n+1 \ n \ n+2 \ n+3})$$

$$= p_a^n - p_{a a}^{n \ n+2} - p_{a a}^{n \ n+3} + \sum_{c \neq a} (-p_{c a c}^{n+1 \ n \ n+2} + p_{c a c a}^{n+1 \ n \ n+2 \ n+3})$$

De même :

$$\sum_{\substack{c \neq a \\ b \neq a, c \\ d \neq a, c \\ e \neq a, c}} p_{d c b a e}^{n+1 \ n \ n+1 \ n+2 \ n+3} = p_a^{n+2} - p_{a a}^{n+2 \ n} - p_{a a}^{n+2 \ n+1} + \sum_{c \neq a} (-p_{c a c}^{n+3 \ n+2 \ n} + p_{c a c a}^{n+3 \ n+2 \ n \ n+1}) \quad (\text{IV.4})$$

$$\sum_{\substack{d \neq a \\ b \neq a, d \\ c \neq a, b, d \\ f \neq a, d \\ e \neq a, d}} p_{e a b c a f}^{n+1 \ n \ n+1 \ n+2 \ n+3 \ n+4} = \sum_{d \neq a} (p_{a a}^{n \ n+3} - p_{a d a}^{n \ n+1 \ n+3} - p_{a d a}^{n \ n+2 \ n+3} + p_{d a a}^{n+1 \ n \ n+3} + p_{d a d a}^{n+1 \ n \ n+1 \ n+3} - p_{a a d}^{n \ n+3 \ n+4} + p_{a d a d}^{n \ n+1 \ n+3 \ n+4} + p_{a d a d}^{n \ n+2 \ n+3 \ n+4} - p_{d a a}^{n+1 \ n \ n+3} + p_{d a d a}^{n+1 \ n \ n+1 \ n+3} + p_{d a d a}^{n+1 \ n \ n+2 \ n+3 \ n+4} + p_{d a a d}^{n+1 \ n \ n+3 \ n+4} - p_{d a d a d}^{n+1 \ n \ n+1 \ n+3 \ n+4} - p_{d a d a d}^{n+1 \ n \ n+2 \ n+3 \ n+4}) \quad (\text{IV.5})$$

et

$$\sum_{\substack{d \neq a \\ b \neq a, d \\ c \neq a, b, d \\ f \neq a, d \\ e \neq a, d}} P_{e d b c d f}^{n+1 n n+1 n+2 n+3 n+4} = \sum_{d \neq a} (P_{d d}^{n n+3} - P_{d a}^{n n+1 n+3} - P_{d a}^{n n+2 n+3} - P_{d d}^{n n+3 n+4} + P_{d a}^{n n+1 n+3 n+4} + P_{d a}^{n n+2 n+3 n+4} - P_{a d}^{n+1 n n+3} + P_{a d}^{n+1 n n+1 n+3} + P_{a d}^{n+1 n n+2 n+3} + P_{a d}^{n+1 n n+3 n+4} - P_{a d}^{n+1 n n+1 n+3 n+4} - P_{a d}^{n+1 n n+2 n+3 n+4}) \quad (IV.6)$$

Le calcul de $\frac{dP^n}{dt}$ revient à calculer les termes de la forme : $P_{a a}^{n n+2}$, $P_{a a}^{n n+3}$... qui apparaissent dans les équations (IV, 3, 4, 5, 6), ou encore les termes de la forme :

$$W_{a b}^{n n+1}, W_{a b c}^{n n+1 n+2}, \dots$$

définis par :

$$P_{a b}^{n n+1} = P_a^n P_b^{n+1} W_{a b}^{n n+1}$$

$$P_{a b c}^{n n+1 n+2} = P_a^n P_b^{n+1} P_c^{n+2} W_{a b c}^{n n+1 n+2}$$

Remarquons que l'interaction entre monomères voisins qui est introduite lorsqu'on empêche la chaîne de revenir directement sur elle-même :

$$P_{a a}^{n n+1} = 0 \quad (IV.7)$$

entraîne que :

$$P_{a b}^{n n+1} = P_a^n P_b^{n+1}$$

- Hypothèse de linéarisation

On suppose qu'à l'équilibre, les configurations G^+ , G^- et T sont également probables. L'équilibre correspond au désordre complet et

$$(P_a^n)_e = \frac{1}{4}$$

où $(X)_e$ désigne la valeur de X à l'équilibre.

On peut alors écrire :

$$P_a^n(t) = \frac{1}{4} + \epsilon_a^n(t)$$

$\epsilon_a^n(t)$ représente l'écart par rapport à l'équilibre :

$$(\epsilon_a^n)_e = 0$$

La condition de normalisation de la probabilité s'écrit :

$$\sum_a P_a^n(t) = 1 \iff \sum_a \epsilon_a^n(t) = 0$$

Si on ne se place pas trop loin de l'équilibre, on peut linéariser en ϵ l'équation (IV.2).

- Calcul de $W_{a \ b}^{n \ n+1}$

Avec l'hypothèse de linéarisation, on peut écrire $W_{a \ b}^{n \ n+1}$ sous la forme :

$$W_{a \ b}^{n \ n+1} = (W_{a \ b}^{n \ n+1})_e (1 + \sum_{i,m} \lambda_i^m \epsilon_i^m)$$

Le système est invariant par renversement de la chiralité :

$C(a, b, c, d) = (a, b, c, d), a \neq b \neq c \neq d$, où l'opérateur de renversement de la chiralité est défini (fig.14) par :

$$C(a, b, c, d) = (a, b, d, c)$$

ce qui entraîne :

$$1) \quad \frac{\partial W_{a \ b}^{n \ n+1}}{\partial \epsilon_c^q} = \frac{\partial W_{a \ b}^{n \ n+1}}{\partial \epsilon_d^q} \quad (IV.8)$$

$$a \neq b \neq c \neq d$$

Nous supposons de plus que la chaîne peut être regardée indifféremment dans les deux sens, c'est-à-dire :

$$\frac{\partial W_{a \ b}^{n \ n+1}}{\partial \epsilon_a^{n-p}} = \frac{\partial W_{a \ b}^{n \ n+1}}{\epsilon_b^{n+p+1}} \quad (IV.9)$$

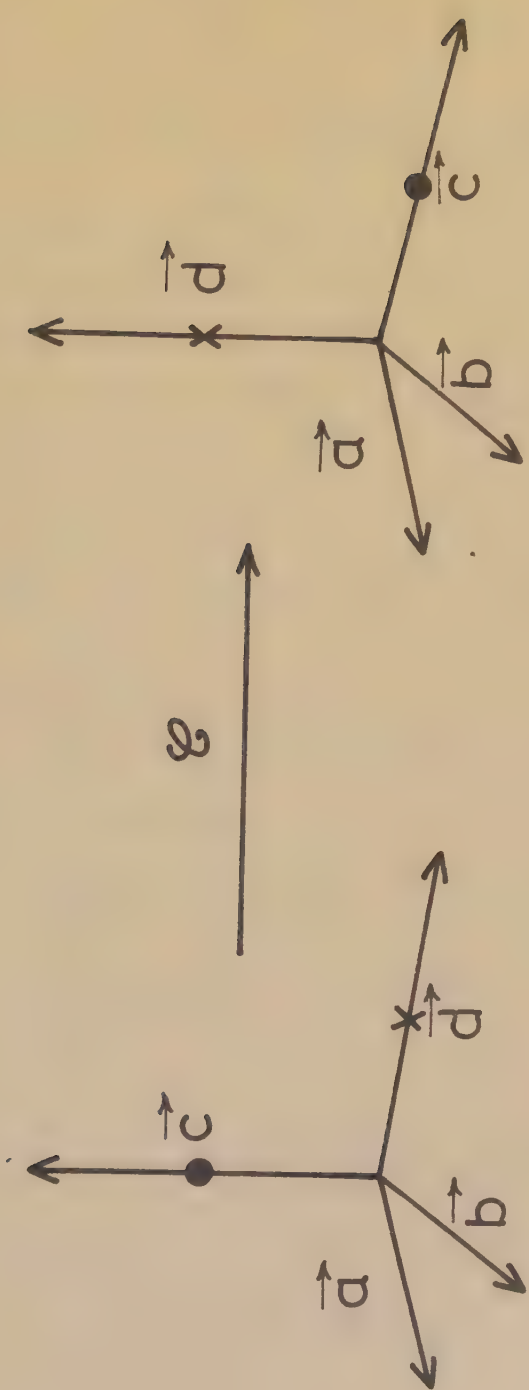


Figure 14

Le système est invariant par renversement de la chiralité σ :

$$\mathcal{C}(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}, \vec{d}) = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{d}, \vec{c})$$

ce qui s'écrit pour $p \geq 0$:

$$\lambda_c^{n-p} = \lambda_d^{n-p} = \lambda_c^{n+p+1} = \lambda_d^{n+p+1}$$

$$\lambda_a^{n-p} = \lambda_b^{n+p+1}$$

$$\lambda_b^{n-p} = \lambda_a^{n+p+1}$$

On peut alors développer $W_{a \ b}^{n \ n+1}$ en fonction des seuls ϵ_a^q et ϵ_b^q

$$W_{a \ b}^{n \ n+1} = (W_{a \ b}^{n \ n+1})_e (1 + \sum_{p \geq 0} \mu_1^p (\epsilon_a^{n+p+1} + \epsilon_b^{n-p}) + \mu_2^p (\epsilon_a^{n-p} + \epsilon_b^{n+p+1}))$$

La condition de normalisation des probabilités combinées s'écrit en tenant compte de l'hypothèse (IV.7)

$$\sum_{b \neq a} P_{a \ b}^{n \ n+1} = P_a^n \iff \sum_{b \neq a} P_b^{n+1} W_{a \ b}^{n \ n+1} = 1$$

ce qui donne à l'équilibre :

$$\sum_{b \neq a} (P_b^{n+1})_e (W_{a \ b}^{n \ n+1})_e = 1 \iff (W_{a \ b}^{n \ n+1})_e = \frac{4}{3}$$

et en dehors de l'équilibre :

$$1 = \sum_{b \neq a} \frac{1}{3} (1 + 4 \epsilon_b^{n+1} + \sum_{p \geq 0} \mu_1^p (\epsilon_a^{n+p+1} + \epsilon_b^{n-p}) + \mu_2^p (\epsilon_a^{n-p} + \epsilon_b^{n+p+1}))$$

En utilisant les règles de somme :

$$\sum_{b \neq a} \epsilon_b^p = - \epsilon_a^p$$

$$\sum_{b \neq a} \epsilon_a^p = 3 \epsilon_a^p$$

on obtient

$$\mu_1^0 = \frac{3}{2}, \mu_2^0 = \frac{1}{2}, \mu_1^p = \mu_2^p = 0 \text{ pour } p \geq 1$$

ce qui donne l'expression :

$$W_{a \ b}^{n \ n+1} = \frac{4}{3} (1 + U_{a \ b}^{n \ n+1}) \quad (\text{IV.10})$$

avec

$$U_{a \ b}^{n \ n+1} = 1 + \frac{3}{2}(\epsilon_a^{n+1} + \epsilon_b^n) + \frac{1}{2}(\epsilon_a^n + \epsilon_b^{n+1}) \quad (\text{IV.11})$$

- Calcul de $W_{a \ b \ c}^{n \ n+1 \ n+2}$

Nous montrons dans l'appendice 2 que l'hypothèse d'interaction, entre premiers voisins seulement, entraîne :

$$W_{a \ b \ c}^{n \ n+1 \ n+2} = W_{a \ b}^{n \ n+1} W_{b \ c}^{n+1 \ n+2}$$

On peut alors calculer $W_{a \ b \ c}^{n \ n+1 \ n+2}$ à l'aide des expressions (IV.10) et (IV.11)

$$W_{a \ b \ c}^{n \ n+1 \ n+2} = \frac{16}{9}(1 + U_{a \ b}^{n \ n+1} + U_{b \ c}^{n+1 \ n+2})$$

$$W_{a \ b \ c}^{n \ n+1 \ n+2} = \frac{16}{9}(1 + \frac{1}{2}(\epsilon_a^n + \epsilon_b^{n+1}) + \frac{3}{2}(\epsilon_a^{n+1} + \epsilon_b^n) + \frac{1}{2}(\epsilon_b^{n+1} + \epsilon_c^{n+2}) + \frac{3}{2}(\epsilon_b^{n+2} + \epsilon_c^{n+1}))$$

On a de même :

$$W_{a \ a \ n \ n+1 \ a \ n+p}^{n \ n+1 \ .. \ n+p} = \prod_{i=n}^{n+p-1} W_{a_i \ a_{i+1}}^{i \ i+1}$$

L'expression des différents termes apparaissant dans les équations (IV.3, 4, 5, 6) est donnée dans le tableau I .

On obtient après calculs :

$$\begin{aligned} \frac{d\epsilon_a^n}{dt} = & -\frac{4W_3}{3^4} (10(2\epsilon_a^n - \epsilon_a^{n+2} - \epsilon_a^{n-2}) + 3(\epsilon_a^{n+1} + \epsilon_a^{n-1} - \epsilon_a^{n+3} - \epsilon_a^{n-3})) \\ & - \frac{8W_4}{3^5} (73(2\epsilon_a^n + \epsilon_a^{n+3} + \epsilon_a^{n-3}) - 15(\epsilon_a^{n+4} + \epsilon_a^{n-4}) \\ & - 37(\epsilon_a^{n+1} + \epsilon_a^{n-1}) - 22(\epsilon_a^{n+2} + \epsilon_a^{n-2})) \end{aligned} \quad (\text{IV.12})$$

A partir de ces équations, on analyse ϵ_a^n en modes propres $e^{ikn} e^{-\frac{t}{\tau(k)}}$.
Les temps de relaxation $\frac{1}{\tau(k)}$ sont :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau(k)} = & \frac{8}{34} W_3 (20 \sin^2 k + 3(\cos k - \cos 3k)) \\ & + 16 \frac{W_4}{35} (73(1 + \cos 3k) - 15(\cos 4k) - 37(\cos k) - 22(\cos 2k)) \end{aligned} \quad (IV.13)$$

Pour t grand, seuls interviennent les modes où $\frac{1}{\tau} \approx 0$, c'est-à-dire $k' \approx \pi + k$, $k \approx 0$, $\frac{1}{\tau} = Wk^2$, W étant de l'ordre d'une fréquence microscopique de saut.

On retrouve la forme des temps de relaxation de Rouse $\frac{1}{\tau} \sim k^2$ pour des temps longs. Ce résultat est assez naturel pour des grandes chaînes et est indépendant de la forme explicite du réseau utilisé⁽⁶⁾. P.H. Verdier trouve que même des chaînes petites ($N = 8-16-32$) ont un comportement de type Rouse.

Le fait que l'on retrouve ce comportement aux temps longs justifie l'emploi de modèles réseaux pour l'étude de la dynamique de chaînes. Notamment, cette étude peut se faire sur ordinateur⁽⁴²⁾, ce qui permet d'introduire des effets de volume exclu difficilement étudiés analytiquement⁽⁴³⁾.

III - Mémoire d'alignement - Mémoire d'orientation

Nous allons calculer la mémoire d'alignement $M_2(t)$ d'un chaînon de la chaîne. C'est cette quantité $M_2(t)$ qui intervient dans les expériences de dépolarisation de fluorescence par exemple ou encore en résonance magnétique nucléaire par l'intermédiaire du temps de relaxation nucléaire T_1 .

$M_2(t)$ est défini par :

$$M_2(t) = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta(t) - 1 \rangle$$

$\theta(t)$ est l'angle entre les orientations du chaînon (n) prises au temps 0 et au temps t .

La moyenne $\langle \rangle$ est une moyenne thermique.

Appelons mémoire d'orientation la quantité $M_1(t)$ définie par :

$$M_1(t) = \langle \cos \theta(t) \rangle$$

Dans le modèle utilisé, réseau du diamant, on a la propriété suivante* :

$$M_2(t) = M_1(t) \quad (\text{IV.14})$$

En effet, une liaison donnée n'a le choix qu'entre les quatre orientations $(-1)^n (\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3, \vec{e}_4)$, et cette propriété reste vraie lorsque la conformation de la chaîne change par sauts successifs. Ceci a une conséquence géométrique importante : considérons par exemple la $n^{\text{ème}}$ liaison C - C, avec n pair, et supposons qu'à l'instant initial ($t = 0$) elle soit dirigée selon $\vec{e}_1$. Au temps ultérieur t , elle est dirigée selon $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$ ou $\vec{e}_4$. Si elle est encore selon $\vec{e}_1$, $\cos\theta(t) = 1$. Si elle est selon $\vec{e}_2, \vec{e}_3$ ou $\vec{e}_4$, $\cos\theta(t) = -1/3$. Donc dans tous les cas :

$$\langle (\cos\theta(t) - 1)(\cos\theta(t) + 1/3) \rangle = 0$$

soit :

$$2(M_2(t) - M_1(t)) = 0$$

On peut écrire $M_1(t)$ en fonction des probabilités $P_a^n(t)$

$$M_1(t) = \langle \vec{a}_n(0) \cdot \vec{a}_n(t) \rangle = \sum_a \sum_j P_a^n(0) P_j^n(t) (\vec{a} \cdot \vec{j})$$

Si on suppose qu'à l'instant $t = 0$, le $n^{\text{ème}}$ segment est dirigé suivant $\vec{a} (P_a^n(0) = 1)$

$$M_1(t) = \sum_j P_j^n(t) (\vec{a} \cdot \vec{j}) = P_a^n(t) - \frac{1}{3} \sum_{j \neq a} P_j^n(t) = \frac{4}{3} (P_a^n(t) - \frac{1}{4}) = \frac{4}{3} \epsilon_a^n(t)$$

* Notons par comparaison avec (IV.14) que pour une molécule de dimension plus grande que celle des molécules de solvant, et approximativement sphérique, l'analyse de F. Perrin⁽⁴⁴⁾ fait prévoir une relaxation exponentielle pour toutes les fonctions de corrélation :

$$M_1(t) = e^{-2\mathcal{R}t}$$

$$M_2(t) = e^{-6\mathcal{R}t}$$

où $\mathcal{R}$ est le coefficient de diffusion de rotation des molécules. Dans ce cas,

$$M_2(t) = M_1^3(t)$$

1) Cas d'un chaînon en milieu de chaîne

$M_1(t)$ se calcule à l'aide des équations (IV.12) et (IV.13).

$$\epsilon_a^m(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(k) e^{+ikm} e^{-\frac{1}{\tau(k)} t} dk$$

$$f(k) = \sum_s e^{-iks} \epsilon_a^s(0)$$

Nous avons supposé connue l'orientation du $n^{\text{ème}}$ segment à $t = 0$, d'où $\epsilon_a^s(0) = g_{n-s}$

$$f(k) = \sum_s e^{iks} g_{n-s} = e^{-ikn} g(k)$$

d'où

$$\epsilon_a^m(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} g(k) e^{ik(m-n)} e^{-\frac{t}{\tau(k)}} dk ;$$

en fait g_{n-s} décroît très vite en fonction de s , on peut pratiquement prendre :

$$g_{n-s} = \frac{3}{4} \delta_{ns} \quad f(k) = \frac{3}{4} e^{-ikn}$$

$$\epsilon_a^m(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{3}{4} e^{ik(m-n)} e^{-Wk^2 t} dk ;$$

on obtient alors :

$$\langle \vec{a}_n(0) \cdot \vec{a}_m(t) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{-Wk^2 t} e^{ik(m-n)} dk$$

et

$$M_1(t) = \langle \vec{a}_n(0) \cdot \vec{a}_n(t) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{-Wk^2 t} dk$$

ce qui donne dans la limite $Wt \gg 1$

$$M_1(t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Wt}} \quad (\text{IV.15})$$

2) Cas où l'extrémité de la chaîne est fixée

Cela revient à introduire une condition de réflexion $\varepsilon_a^n(t) = \varepsilon_a^{-n}(t)$,
n repère la position du chaînon par rapport à l'extrémité fixée. Les modes propres

sont alors $\cos(km)e^{-\frac{t}{\tau(k)}}$

d'où

$$\varepsilon_a^m(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{3}{4} (e^{ik(m-n)} + e^{-ik(m+n)}) e^{-\frac{t}{\tau(k)}} dk$$

ce qui donne pour le n^{ème} segment :

$$\begin{aligned} M_1(t) &= \langle \vec{a}_n(0) \cdot \vec{a}_n(t) \rangle = \frac{4}{3} \varepsilon_a^n(t) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} (1 + e^{-2ikn}) e^{-Wk^2 t} dk \\ \text{soit } M_1(t) &= \frac{1}{2\sqrt{\pi Wt}} \left(1 + e^{-\frac{n^2}{Wt}} \right) \end{aligned}$$

On distingue deux comportements différents pour la mémoire d'orientation du n^{ème} chaînon suivant les valeurs de $\frac{n}{\sqrt{Wt}}$

$$\alpha) n > \sqrt{Wt}$$

On retrouve le comportement (IV.15) d'un chaînon dans le milieu d'une chaîne très longue

$$M_1(t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Wt}} \quad Wt \gg 1$$

$$\beta) n < \sqrt{Wt}$$

On trouve une valeur qui est double de celle obtenue pour un chaînon en milieu de chaîne

$$M_1(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi Wt}} \quad Wt \gg 1$$

Nous avons étudié jusqu'à présent la mémoire d'orientation $M_1(t)$ pour un chaînon dont les deux extrémités sont incorporées dans deux demi-chaînes très longues. Il est utile de mentionner aussi le cas où le chaînon considéré est le premier de la chaîne.

3) Cas du bout de la chaîne

Les équations (IV.12) ne sont plus valables lorsque le chaînon n est près du bout de la chaîne. Celui-ci peut avoir des mouvements propres concernant 1 ou 2 chaînons. On peut de plus avoir une probabilité de saut différente en bout de chaîne (ex. : colorant plus lourd que les substituants de la chaîne). Le nombre d'équations différentes de (IV.12) ou "perturbées" dépendra de ces hypothèses. La résolution sera numériquement plus ou moins difficile suivant le nombre d'équations perturbées. Nous allons indiquer la méthode dans un cas très simple où l'on suppose

$$n > 1, \frac{d\epsilon_n}{dt} = -W(2\epsilon_n - \epsilon_{n+1} - \epsilon_{n-1}) \quad (\text{IV.16})$$

$$n = 1, \frac{d\epsilon_1}{dt} = -a\epsilon_1 + b\epsilon_2 \quad . \quad - \frac{t}{\tau}$$

$n > 1$; les solutions sont de la forme $\epsilon_n = \sin(kn + \phi)e^{-\frac{t}{\tau}}$

avec

$$\frac{1}{\tau} = 4W \sin^2 \frac{k}{2}$$

Les modes qui interviennent pour t grand sont ceux pour lesquels $\frac{1}{\tau} \approx 0$, c'est-à-dire $k \approx 0$.

Les solutions pour $k \approx 0$ sont de la forme :

$$v_n = C(n - \chi)$$

$$v_1 = C f_1 \quad .$$

$\epsilon_n = C(n - \chi)$ vérifie $0 = -W(2\epsilon_n - \epsilon_{n+1} - \epsilon_{n-1})$;

en écrivant (IV.16) pour $n = 2$, $f_1 = (1 - \chi)$, l'équation perturbée permet de déterminer $\chi = \frac{2b - a}{b - a}$.

Si l'on veut que

$$\varepsilon_n \longrightarrow v_n ,$$

$$\text{quand } k \longrightarrow 0 ,$$

on a

$$\begin{aligned} C &= k \cos \phi \\ C\chi &= \sin \phi \quad \text{tg } \phi = k\chi \end{aligned}$$

Donc, $v_1 = \text{cte } k$

$$\varepsilon_1(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} (v_1)^2 e^{-Wk^2 t} dk \approx \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} k^2 e^{-Wk^2 t} dk$$

$$M_1(t) = \frac{K}{(Wt)^{3/2}} \quad \text{avec } Wt \gg 1 \quad (\text{IV.17})$$

La valeur du coefficient K dépend des hypothèses faites sur les processus de saut en bout de chaîne.

Comme on pouvait s'y attendre, on trouve dans ce cas une mémoire d'orientation $M_1(t)$ qui décroît plus vite que précédemment (en $t^{-3/2}$ au lieu de $t^{-1/2}$).

4) Deviation par rapport au réseau du diamant

Les résultats précédents et en particulier l'équation fondamentale $M_2(t) = M_1(t)$ dépendent de façon très critique des propriétés géométriques du réseau du diamant.

Il est donc très important d'examiner, au moins qualitativement, l'effet de certains écarts par rapport aux conformations idéales où la chaîne est inscrite sur le réseau, en particulier (fig.15):

a) L'angle de valence de la chaîne carbonée peut être de l'ordre de 115° . La correction ε est au maximum de 6° (soit $\frac{1}{10}$ radian).

b) Les angles de rotation interne trans-gauche et gauche⁺-gauche⁻ ne sont pas les mêmes. Ceci correspond à une incertitude quadratique moyenne sur l'angle η^2 .

c) A cause de l'agitation thermique, les configurations de trois segments consécutifs (n, n+1, n+2) ne sont pas exactement trans, ou gauche. L'angle

entre les plans des segments $(n, n+1)$ et $(n+1, n+2)$ a une incertitude quadratique moyenne δ^2 *. Dans le domaine qui nous intéresse (température T basse par rapport aux barrières de rotation) δ^2 sera proportionnel à T .

Il y a aussi des distorsions introduites par les vibrations de flexion et d'extension des chaînons carbonés mais les amplitudes correspondantes sont plus faibles et nous les négligerons ici.

Toutes les corrections que nous venons de citer n'ont pas d'effet important sur la mémoire d'orientation $M_1(t)$: dans la limite de Rouse par exemple, l'équation de diffusion qui régit les orientations exprime une loi de conservation très générale⁽⁵⁰⁾ ; elle est tout à fait indépendante de la structure détaillée de la chaîne.

Mais par contre, il n'existe aucune loi de conservation pour les alignements : l'égalité (IV.14) entre M_1 et M_2 cesse d'être vraie.

Considérons par exemple l'effet de l'incertitude angulaire δ : à chaque saut du chaînon considéré, sa position angulaire finale n'est définie qu'à δ près.

De la même façon, les écarts ϵ et η par rapport aux angles de la conformation idéale, introduisent des incertitudes cumulatives sur la position angulaire du chaînon, d'où une décroissance en temps de la mémoire d'alignement M_2 . En première approximation, ce processus est Markoffien, ce qui conduit à la forme :

$$M_2(t) = M_1(t)e^{-\Omega t}$$

dans laquelle $\Omega \sim W(\delta^2 + \epsilon^2 + \eta^2)$ est une fréquence notablement inférieure à W lorsque les déviations par rapport au réseau diamant sont faibles. Nous verrons l'influence de ce terme dans l'expression du taux de dépolarisation de fluorescence.

* Il faut en principe introduire deux valeurs δ_T^2 et δ_G^2 pour les configurations trans et gauche : mais pour les considérations qualitatives qui vont suivre il n'est pas nécessaire d'entrer dans ce détail.

IV - Dépolarisation de fluorescence pour un colorant engagé sur une macromolécule flexible

Lorsqu'un colorant est rigidement lié à une chaîne macromoléculaire flexible, il est freiné dans ses mouvements par cette chaîne. La dépolarisation de fluorescence nous renseigne alors sur les mouvements de la chaîne. Nous allons d'abord rappeler la relation qui existe entre le taux de polarisation p et la mémoire d'orientation M du colorant.

Si on considère un faisceau linéairement polarisé suivant OZ et se propageant suivant OY (fig. 10), le taux de polarisation p de la lumière réémise dans la direction OX est donné par :

$$p = \frac{I_z - I_y}{I_z + I_y}$$

I_y et I_z sont les intensités des composantes polarisées suivant OY et OZ (parallèlement et perpendiculairement à la polarisation incidente). Perrin⁽⁴⁴⁾ a donné l'expression de ce taux de polarisation dans le cas où l'on suppose une décroissance exponentielle de l'intensité réémise par un ensemble de molécules excitées au même instant :

Soit τ_c la durée de vie de l'état excité (typiquement de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} s). p_t polarisation à l'instant t , est donnée par la relation :

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \frac{\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}}{\int_0^\infty \frac{dt}{\tau_c} M(t) e^{-\frac{t}{\tau_c}}}$$

où $M(t) = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta(t) - 1 \rangle$

$\theta(t)$ est l'angle entre la direction du groupement fluorescent à l'instant 0 et à l'instant t , P_0 est la "polarisation fondamentale" correspondant à la polarisation qu'on observerait si les molécules fluorescentes restaient immobiles. Dans le cas où le groupe fluorescent est attaché à une molécule de forme sphérique et de dimension supérieure à celle des molécules du solvant, l'analyse de F. Perrin fait prévoir une relaxation exponentielle



Figure 15

Les conformations réelles (axes pleins) de la molécule peuvent faire des écarts par rapport aux conformations idéales (axes pointillés) où la chaîne est inscrite sur le réseau du diamant.

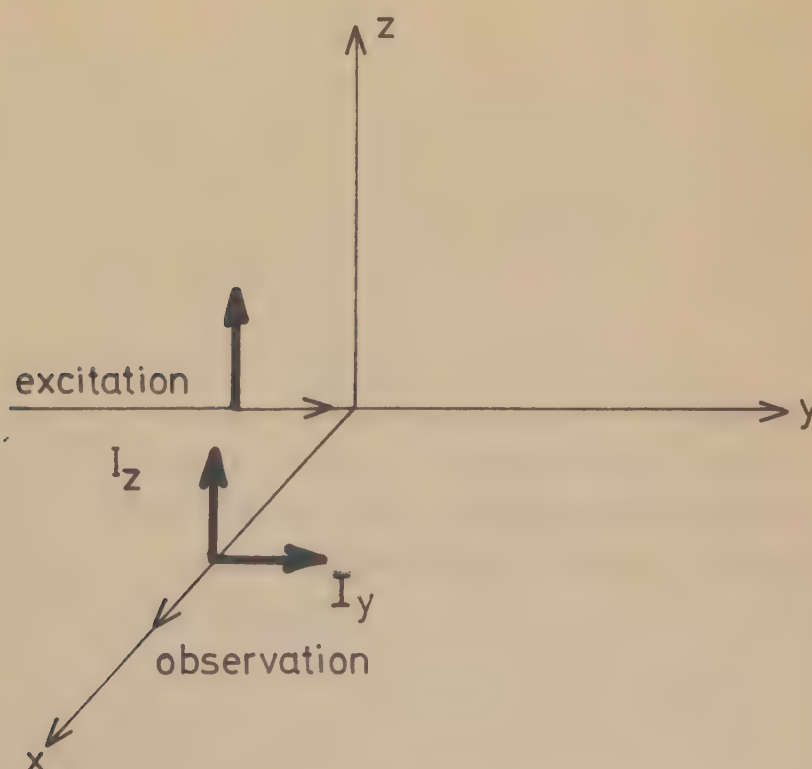


Fig. 16 : Le liquide est éclairé par un faisceau, polarisé verticalement, et dirigé suivant Oy. On mesure l'intensité de la lumière de fluorescence réémise dans la direction Ox. I_Z et I_Y sont les intensités de la lumière polarisée dans les directions O_Z et O_Y . Le taux de polarisation p est donné par $p = \frac{I_Z - I_Y}{I_Z + I_Y}$.

$$M(t) = e^{-6\mathcal{R}t}$$

où $\mathcal{R} = \frac{kT}{6V\eta_s}$ est la constante de diffusion de rotation de la sphère et V son volume.

On peut exprimer le taux de polarisation en fonction de $\mathcal{R}$, p_0 et τ_c .

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \frac{\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}}{I}$$

où

$$I = \int_0^\infty \frac{dt}{\tau_c} M(t) e^{-\frac{t}{\tau_c}} = \frac{1}{1 + 6\mathcal{R}\tau_c} \quad (\text{IV.18})$$

Une telle expression n'est pas compatible avec les résultats expérimentaux⁽⁴⁵⁾ quelle que soit la valeur choisie pour la constante de diffusion. Notamment on ne peut plus décrire le système avec un seul temps de relaxation.

Pour un colorant rigidement lié à la chaîne, la mémoire d'alignement d'un chaînon de la chaîne $M(t) = M_2(t)$ (que nous avons calculé dans le modèle à réseau diamant) fait intervenir tout le spectre des temps de relaxation de la molécule.

Pour un colorant en milieu de chaîne, on trouve, à l'aide de l'équation (IV.15)

$$I = \frac{1}{2\sqrt{W\tau_c}} \quad (\text{IV.19})$$

avec $W\tau_c \gg 1$ qui correspond à l'hypothèse des temps longs du calcul de $M_1(t)$ (eq. IV.13). L'inégalité est bien vérifiée pour des colorants de durée de vie de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} s ($W \approx 10^{10}$ à 10^{11} s⁻¹). Dans le cas où le colorant est situé à l'extrémité de la chaîne, on trouve, à l'aide de (IV.17) :

$$I = \frac{K'}{W\tau_c} - \frac{K''}{(W\tau_c)^{3/2}} + \dots \quad (\text{IV.20})$$

avec $W\tau_c \gg 1$, où K' et K'' , etc... sont des constantes numériques positives dépendant des détails du modèle de saut de l'extrémité de la chaîne.

Les deux expressions (IV.19) et (IV.20) ne sont valables que si les déviations par rapport au réseau du diamant sont faibles, ou, plus exactement, si la condition $\Omega\tau_c \ll 1$ est satisfaite.

Le terme dominant $\frac{K'}{W \tau}$ ressemble beaucoup au résultat de Perrin (IV.18) pour une molécule courte $\frac{1}{1+6\beta_0 \tau} \approx \frac{1}{6\beta_0 \tau}$. Les effets spécifiquement macromoléculaires n'apparaissent qu'avec le terme correctif $K'' (W_T)^{-3/2}$.

De nombreux expérimentateurs^(45,46,48) ont étudié la variation du taux de polarisation en fonction de la viscosité.

Dans bien des cas, la dépendance n'est pas apparente ; ceci s'explique en considérant les équations (IV.18, 19, et 20) où on voit que le taux de dépolarisation p ne dépend pas explicitement de la viscosité, il en dépend uniquement par l'intermédiaire de W . Dans le cas où le colorant est attaché à une molécule sphérique, la formule de Perrin (IV.18) prévoit une dépendance explicite du taux de polarisation en fonction de la viscosité. Dans notre cas, W dépend de la nature du solvant par l'intermédiaire du coefficient de friction et des dimensions des sous-unités. Ceci peut expliquer certaines expériences de dépolarisation de fluorescence où le solvant ne semble pas intervenir directement par sa viscosité⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾ mais par sa qualité de "bon" ou "mauvais" solvant, entraînant ainsi des modifications de la conformation des chaînes (modification de W). Il faut toutefois être prudent avant de tirer des conclusions concernant la dépendance de W en fonction de la viscosité à partir d'expériences de dépolarisation de fluorescence. En effet, les expressions (IV.19) et (IV.20) ont été calculées dans un modèle simplifié où la mémoire d'orientation était égale à la mémoire d'alignement et ne sont valables que pour de faibles déviations par rapport au réseau du diamant ($\Omega \tau_c \ll 1$).

CHAPITRE V

CONCLUSION

Nous avons montré que la réponse diélectrique d'un ensemble de polymères possédant un dipôle unique en milieu de chaîne dépendait de l'ensemble du spectre des temps de relaxation du polymère.

L'étude des diagrammes de Cole et Cole permet de distinguer des comportements différents suivant la force des interactions hydrodynamiques.

- $h \ll 1$ - Interactions hydrodynamiques faibles.

Le diagramme de Cole et Cole est caractérisé par une partie parabolique basse fréquence et une partie, plus haute fréquence, rectiligne (de pente - 1). L'analyse du diagramme permet une détermination du coefficient de friction des unités (sous-chaînes gaussiennes) du polymère.

- $h \gg 1$ - Interactions hydrodynamiques fortes.

La partie basse fréquence du diagramme de Cole et Cole a alors une forme parabolique différente de la précédente. On observe également, à plus haute fréquence, une partie rectiligne dont la pente vaut $-\sqrt{3}$.

- h quelconque :

Quand h augmente, il y a passage continu d'un comportement de type Rouse ($h \ll 1$) à un comportement de type Zimm ($h \gg 1$).

Les expériences de relaxation diélectrique permettent alors de déterminer la force des interactions hydrodynamiques et par là même la forme du spectre des temps de relaxation du système.

Si l'on suppose qu'on observe la relaxation jusqu'à des fréquences $\frac{\omega}{2\pi}$ de l'ordre de quelques dizaines de Megacycles, on doit pouvoir atteindre la partie rectiligne des diagrammes. Pour des chaînes comprenant une cinquantaine de sous-chaînes gaussiennes, on atteint cette limite à des fréquences $\omega \approx 10^6$ à 10^7 s⁻¹. Malheureusement, il semble qu'à l'heure actuelle, aucune expérience de ce type n'ait été réalisée et que l'on soit limité par le faible nombre de dipôles actifs.

Dans cette première étude, nous supposons connue la forme des spectres de temps de relaxation du système (Rouse et Zimm).

Par contre, nous avons calculé la forme de ce spectre dans un modèle

dynamique où nous supposons le polymère engagé sur le réseau du diamant.

Nous avons introduit une interaction entre monomères voisins sur la chaîne et négligé les effets de volume exclu. Le spectre des temps de relaxation ainsi calculé redonne, dans la limite des temps longs, le spectre de Rouse.

Parallèlement à cette étude, le groupe de physico-chimistes de l'Ecole de Physique et Chimie de Paris étudiait la dynamique de chaînes par simulation sur ordinateur.

Nos résultats, d'une part, confirment les leurs et, d'autre part, ont permis d'expliquer certaines expériences de dépolarisation de fluorescence. En effet, nous avons montré que la "mémoire d'orientation" qui intervient dans le calcul du taux de dépolarisation ne dépendait pas explicitement de la viscosité, contrairement à ce qui se passe pour un colorant attaché à une molécule sphérique (analyse de Perçin). Nos résultats reposent essentiellement sur le fait que, dans le réseau du diamant la "mémoire d'alignement" est égale à la "mémoire d'orientation". Par conséquent, ils sont essentiellement valables pour des polymères de type polyéthylène. Malheureusement il n'existait pas de groupe expérimental à Orsay s'intéressant à ces problèmes de polymères.

En 1968, un nouveau groupe expérimental sur les cristaux liquides s'implanta dans notre laboratoire. Nous nous sommes alors intéressés à ce nouveau sujet, qui fera l'objet de la deuxième partie.

Appendice 1

Tschoegl⁽³²⁾ transforme, en utilisant une méthode analogue à celle de Zimm, Roe et Epstein⁽⁴⁰⁾, l'équation :

$$\alpha''(r) + h \int_{-1}^{+1} \frac{\alpha''(s)}{(|r-s|)^{1/2}} ds = - \frac{N^2}{4} \lambda \alpha(r)$$

en un ensemble d'équations linéaires et homogènes.

$$G' a_k = \lambda_k'' a_k$$

avec $\lambda_k = \frac{\pi^2}{N^2} \lambda_k''$

Les éléments de G' sont définis par :

$$G'_{1m} = 0$$

pour $m \neq 1, m+1$ impair,

$$G'_{1m} = 8h(-1)^{(m-1)/2} \frac{m^{1/2} S(\pi m) - 1^{1/2} S(\pi 1)}{(1^2 - m^2) \pi}$$

pour $m \neq 1, m+1$ pair ,

et $G'_{kk} = k^2 + (2h/\pi) k^{1/2} (2\pi k C(\pi k) - S(\pi k))$

pour $m = 1$ k , où $S(\pi m)$ et $C(\pi m)$ sont les intégrales de Fresnel d'arguments πm .

Tschoegl, suivant l'exemple de Zimm, Roe et Epstein, utilise la formule de perturbation :

$$\lambda_k'' = G'_{kk} - \sum_{l \neq k} \frac{G'_{1l} G'_{lk}}{G'_{11} - G'_{kk}}$$

pour les premiers modes ($k \leq 7$).

Il obtient, pour les λ_k' définis par $\lambda_k = \frac{\pi^2}{N^2} (k^2 + \frac{4h}{\pi^2} \lambda_k')$, les valeurs :

$$\lambda_k' = \frac{\pi}{2} C'(k) - 16h \sum_{m=1}^4 \frac{\frac{(S'(1) - S'(k))^2}{(\frac{1}{k} - \frac{1}{1})^2}}{(1^2 - k^2) + \frac{2h}{\pi} (C'(1) - C'(k))}$$

où $l = 2m - 1$ pour k impair, $l = 2m - 2$ pour k pair avec la restriction $l \neq k$ et $l \neq 0$

$C'(k)$ et $S'(k)$ sont des fonctions des intégrales de Fresnel $S(k)$ et $C(k)$:

$$C'(k) = k^{1/2} (2\pi k C(\pi k) - S(\pi k))$$

$$S'(k) = k^{1/2} S(\pi k)$$

On retrouve bien pour $h \gg 1$ la forme des λ_k donnée par Zimm pour $k \leq 7$

$$\lambda_k = \frac{4h}{N^2} \left(\frac{\pi}{2} C'(k) - 8\pi \sum_{l \neq k} \frac{\frac{(S'(1) - S'(k))^2}{\left(\frac{1}{k} - \frac{k}{1}\right)^2}}{C'(1) - C'(k)} \right)$$

Pour des modes de vecteurs d'onde plus grands ($k > 7$) on utilise la forme asymptotique des intégrales de Fresnel pour calculer les λ_k' qui s'expriment alors sous la forme :

$$\lambda_k' = \frac{\pi^2}{2} k^{3/2} \left(1 - \frac{1}{2\pi k} \right)$$

ce qui redonne pour $h \gg 1$ les valeurs (eq.III.19) proposées par Zimm.

Appendice 2

Montrons ⁽⁴⁷⁾ que l'hypothèse, $\vec{a}_n + \vec{a}_{n+1} \neq 0$, d'interaction entre premiers voisins seulement entraîne :

$$W_{a \ b \ c}^{n \ n+1 \ n+2} = W_{a \ b}^{n \ n+1} W_{b \ c}^{n+1 \ n+2}$$

Soit

$$P_{a \ b \ c}^{n \ n+1 \ n+2} = P_{a \ b}^{n \ n+1} \pi_{a \ b \ c}^{n \ n+1 \ n+2} = P_{b \ c}^{n+1 \ n+2} \pi_{a \ b \ c}^{n \ n+1 \ n+2} \quad (A_2.1)$$

où $\pi_{a \ b \ c}^{n \ n+1 \ n+2}$ est la probabilité conditionnelle pour que le $n+2$ ^{ème} chaînon soit dans la direction c sachant que le $n+1$ ^{ème} est dans la direction b et le n^{ème} dans la direction a^{*}. L'hypothèse d'interaction entre premiers voisins permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \pi_{a \ b \ c}^{n \ n+1 \ n+2} &= \pi_{b \ c}^{n+1 \ n+2} \\ \pi_{a \ b \ c}^{n \ n+1 \ n+2} &= \pi_{a \ b}^{n \ n+1} \end{aligned}$$

Les conditions de normalisation :

$$\sum_{a,b} P_{a \ b \ c}^{n \ n+1 \ n+2} = P_c^{n+2}$$

et

$$\sum_{b,c} P_{a \ b \ c}^{n \ n+1 \ n+2} = P_a^n$$

imposent pour π et π' les formes suivantes :

$$\begin{aligned} \pi_{b \ c}^{n+1 \ n+2} &= P_c^{n+2} Q_{b \ c}^{n+1 \ n+2} \\ \pi_{a \ b}^{n \ n+1} &= P_a^n Q_{a \ b}^{n \ n+1} \end{aligned}$$

L'équation (A₂.1) s'écrit alors

$$P_a^n P_b^{n+1} P_c^{n+2} W_{a \ b \ c}^{n \ n+1 \ n+2} Q_{b \ c}^{n+1 \ n+2} = P_a^n P_b^{n+1} P_c^{n+2} Q_{a \ b}^{n \ n+1} W_{b \ c}^{n+1 \ n+2}$$

En effectuant la somme, sur a, de l'expression précédente, on obtient :

$$Q_{b \ c}^{n+1 \ n+2} = f_b^{n+1} W_{a \ b}^{n+1 \ n+2}$$

* $\pi_{a \ b \ c}^{n \ n+1 \ n+2}$ est la probabilité conditionnelle pour que le n^{ème} chaînon soit dans la direction a sachant que le $n+1$ ^{ème} et le $n+2$ ^{ème} sont dans les directions b et c.

De même, en faisant la somme, sur c, on obtient :

$$Q_{a \ b}^{n \ n+1} = f'_{b \ }^{n+1} W_{a \ b}^{n \ n+1} \quad \text{d'où} \quad f_b^{n+1} = f'_{b \ }^{n+1}$$

la condition de normalisation :

$$\sum_{a,c} P_{a \ b \ c}^{n \ n+1 \ n+2} = P_b^{n+1}$$

entraîne que $f_b^n = 1$ C. Q. F. D.

TABLEAU I

$P_a^n \quad a^{n\pm 2}$	$= \frac{1}{12} (1 + 4(\epsilon_a^n + \epsilon_a^{n\pm 2} + \frac{1}{3}\epsilon_a^{n\pm 1}))$
$P_a^n \quad a^{n\pm 3}$	$= \frac{1}{18} (1 + 4(\epsilon_a^n + \epsilon_a^{n\pm 3}) - \frac{2}{3}(\epsilon_a^{n\pm 1} + \epsilon_a^{n\pm 2}))$
$\sum_{c \neq a} P_c^{n+1} \quad a^n \quad c^{n\pm 2}$	$= \frac{1}{18} (1 + 4\epsilon_a^n - \frac{2}{3}\epsilon_a^{n\pm 1} - 2\epsilon_a^{n\pm 2})$
$\sum_{c \neq a} P_c^{n+1} \quad a^n \quad c^{n\pm 2} \quad a^{n\pm 3}$	$= \frac{1}{54} (1 + 4(\epsilon_a^n + \epsilon_a^{n\pm 3}) - \frac{2}{3}(\epsilon_a^{n\pm 1} + \epsilon_a^{n\pm 2}))$
$\sum_{d \neq a} P_a^n \quad a^{n\pm 3}$	$= 3 P_a^n \quad a^{n\pm 3}$
$\sum_{d \neq a} P_d^n \quad d^{n\pm 3}$	$= \frac{1}{6} (1 - \frac{4}{3}(\epsilon_a^n + \epsilon_a^{n\pm 3}) + \frac{2}{9}(\epsilon_a^{n\pm 1} + \epsilon_a^{n\pm 2}))$
$\sum_{d \neq a} P_a^n \quad d^{n\pm 1} \quad a^{n\pm 3}$	$= \frac{1}{18} (1 + 4(\epsilon_a^n + \epsilon_a^{n\pm 3}) - \frac{2}{3}(\epsilon_a^{n\pm 1} + \epsilon_a^{n\pm 2}))$
$\sum_{d \neq a} P_d^n \quad a^{n\pm 1} \quad d^{n\pm 3}$	$= \frac{1}{18} (1 + 4\epsilon_a^{n\pm 1} - 2\epsilon_a^{n\pm 3} - \frac{2}{3}\epsilon_a^{n\pm 2})$
$\sum_{d \neq a} P_a^n \quad a^{n\pm 3} \quad d^{n\pm 4}$	$= P_a^n \quad a^{n\pm 3}$
$\sum_{d \neq a} P_d^n \quad d^{n\pm 3} \quad a^{n\pm 4}$	$= \frac{1}{18} (1 + 4\epsilon_a^{n\pm 4} - \frac{4}{3}\epsilon_a^n + \frac{2}{9}(\epsilon_a^{n\pm 1} + \epsilon_a^{n\pm 2}))$
$\sum_{d \neq a} P_d^{n+1} \quad a^n \quad a^{n\pm 3}$	$= P_a^n \quad a^{n\pm 3}$
$\sum_{d \neq a} P_a^n \quad d^{n\pm 1} \quad a^{n\pm 3} \quad d^{n\pm 4}$	$= \frac{1}{54} (1 + 4(\epsilon_a^n + \epsilon_a^{n\pm 3}) - \frac{2}{3}(\epsilon_a^{n\pm 1} + \epsilon_a^{n\pm 2}))$
$\sum_{d \neq a} P_a^n \quad d^{n\pm 2} \quad a^{n\pm 3} \quad d^{n\pm 4}$	$= \frac{1}{54} (1 + 4(\epsilon_a^n + \epsilon_a^{n\pm 3}) - \frac{2}{3}(\epsilon_a^{n\pm 1} + \epsilon_a^{n\pm 2}))$
$\sum_{d \neq a} P_d^n \quad a^{n\pm 2} \quad d^{n\pm 3} \quad a^{n\pm 4}$	$= \frac{1}{54} (1 - 2\epsilon_a^n + 4(\epsilon_a^{n\pm 2} + \epsilon_a^{n\pm 4}) + \frac{4}{3}\epsilon_a^{n\pm 3} - \frac{2}{3}\epsilon_a^{n\pm 1})$

$$\sum_{d \neq a} p_d^{n+1} \frac{n}{a} \frac{n+3}{a} \frac{n+4}{d} = \frac{1}{54} (1 + 4(\epsilon_a^n + \epsilon_a^{n+3}) - \frac{2}{3}(\epsilon_a^{n+1} + \epsilon_a^{n+2}))$$

$$\sum_{d \neq a} p_a^{n+1} \frac{n}{d} \frac{n+3}{d} \frac{n+4}{a} = \frac{1}{54} (1 + 4(\epsilon_a^{n+1} + \epsilon_a^{n+4}) + \frac{2}{9}(\epsilon_a^{n+2} + \epsilon_a^{n+1}))$$

$$\sum_{d \neq a} p_d^{n+1} \frac{n}{a} \frac{n+1}{d} \frac{n+3}{a} \frac{n+4}{d} = \frac{1}{2 \times 3^4} (1 + 4(\epsilon_a^n + \epsilon_a^{n+3}) - \frac{2}{3}(\epsilon_a^{n+1} + \epsilon_a^{n+2}))$$

$$\sum_{d \neq a} p_a^{n+1} \frac{n}{d} \frac{n+1}{a} \frac{n+3}{d} \frac{n+4}{a} = \frac{1}{2 \times 3^4} (1 + 4(\epsilon_a^{n+1} + \epsilon_a^{n+1} + \epsilon_a^{n+4}) + \frac{4}{3}\epsilon_a^n - \frac{2}{3}(\epsilon_a^{n+2} + \epsilon_a^{n+3}))$$

Les autres termes qui apparaissent dans les équations (IV-5 et IV-6) s'obtiennent par changement d'indices à partir des termes précédents.

REFERENCES

- (1) P. E. Rouse, J. Chem. Phys., 21 (7), 1272 (1953)
- (2) P. Debye, Phys. Rev., 71, 486 (1947)
- (3) H. C. Brinkman, Physica, 13, 447 (1947)
- (4) J. G. Kirkwood et J. Riseman, J. Chem. Phys., 16 (6), 565 (1948)
- (5) B. H. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269 (1955)
- (6) P. H. Verdier, J. Chem. Phys., 45, 2122 (1966)
J. Chem. Phys. 52, 5512 (1970)
- (7) P. H. Verdier et W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 36 (1), 227 (1962)
- (8) Lord Rayleigh, Phil. Mag., (6), 37, 321 (1919)
- (9) S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys., 15, 3 (1943)
- (10) P. J. Flory, Principles of polymer chemistry. Cornell University Press 1953
Ithaca, New York., p. 431.
- (11) N. Saitô, Solid State Physics, 14, 343 (1963)
- (12) H. Benoit, J. Polymer Sci., 3, 376 (1948)
- (13) W. J. Taylor, J. Chem. Phys., 16, 257 (1948)
- (14) W. Kuhn, Kolloid Z., 76, 258 (1936)
87, 3 (1939)
- (15) P. J. Flory, J. Chem. Phys. 17, 303 (1949)
- (16) S. F. Edwards, Proc. Phys. Soc., 85, 613 (1965)
- (17) J. des Cloizeaux, J. de Phys., 31, 715 (1970)
- (18) R. H. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., 59, 1703 (1937)
- (19) J. M. Davies, R. F. Miller, W. F. Busse, J. Am. Chem. Soc., 63, 361 (1941)
- (20) B. A. Lowry, B. Baysal and W. H. Stockmayer, unpublished results
- (21) M. Davies, G. Williams and G. D. Loveluck, Zeits. für Elektrochem., 64, 575 (1960)
- (22) W. H. Stockmayer, H. Yu and J. E. Davis, Polymer Preprints (American Chemical Society,
Division of Polymer Chemistry), 4 (2), 132 (1963)
- (23) M. E. Bauer, W. H. Stockmayer. J. Chem. Phys., 43, 4319 (1965)
- (24) R. H. Cole, J. Chem. Phys., 42, vol. 2, 637 (1965)
- (25) S. V. Glazum, J. Chem. Phys., 33, 1371 (1960)
- (26) W. A. Steele, Symp. of mole. Transport. prop. of liquids. Am. Chem. Soc. (1964)
- (27) R. Kubo, J. of Phys. Soc. Jap., 6, vol. 12, 570 (1957)
- (28) R. Kubo, Rep. on Prog. in Physics (1966)

- (29) F. Bueche, J. Chem. Phys., 22, 603 (1954)
- (30) L. D. Landau et E. M. Lifchitz, Fluid Mechanics. Pergamon Press (1959). Chap. 2
- (31) S. Kästner, Kolloid Z, 178, 119 (1961)
- (32) N. W. Tschoegl, J. Chem. Phys., 39, (1) 149 (1963)
- (33) E. Dubois-Violette, Phys. Kondens. Materie, 9, 264. (1969)
- (34) E. Dubois-Violette et P. G. de Gennes, Physics, 3, 181 (1967)
- (35) Böttcher, Theory of Electric Polarisation. Elsevier Publishing Company
- (36) C. Rossi, U. Bianchi et V. Magnasco, J. Polymer Science, vol. XXX, 175 (1958)
- (37) J. E. Frederick, N. W. Tschoegl, J. D. Ferry, J. Phys. Chem., 68, 867 (1964)
- (38) N. W. Tschoegl et J. D. Ferry. J. Amer. Chem. Soc., 86, 1474 (1964)
- (39) J. Grossley, J. Chem. Phys., 48, 4742 (1968)
- (40) B. H. Zimm, G. L. Roe and L. F. Epstein. J. Chim. Phys., 24, 279 (1956)
- (41) L. Monnerie et F. Géný, J. Chem. Phys., 66, 1691 (1969)
- (42) E. Dubois-Violette, F. Géný, L. Monnerie, O. Parodi. J. Chim. Phys., 66, 1865 (1969)
- (43) F. Géný et L. Monnerie. (à paraître)
- (44) F. Perrin, Ann. de Phys., 12, 169 (1929)
- (45) Ph. Wahl. Thèse de doctorat, Strasbourg. (1962)
- (46) L. Monnerie, Thèse de doctorat Paris (1968)
- (47) G. Ågren et E. Dubois-Violette. Discussion.
- (48) S. Gorin, L. Monnerie, J. Chim. Phys.,
- (49) M. Kryszewski and J. Marchal, J. Polymer Sci., 29, 103 (1958)
- (50) P. G. de Gennes, Physics, 3, 37 (1967) 67, 401 (1970)

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE I

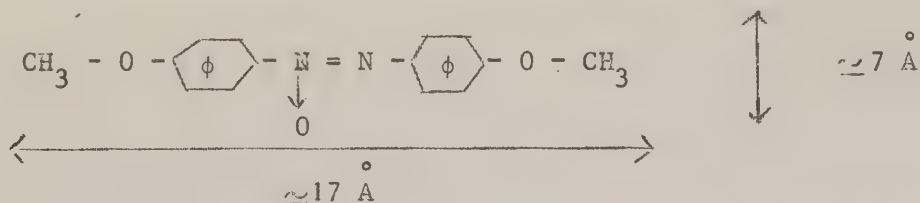
I N T R O D U C T I O N

Les cristaux liquides ou états "mésomorphes" sont des phases thermodynamiques qui apparaissent quand on chauffe certains composés organiques entre la phase solide et la phase liquide isotrope. Dans ces "mésophases", l'ordre sur la position des molécules est perdu partiellement ou totalement. Ces corps sont donc en général fluides, leur aspect est "liquide" (leur viscosité est typiquement de l'ordre de 0.1 poise). Mais il subsiste un ordre sur l'orientation des molécules. Il existe donc des directions privilégiées et ces phases sont anisotropes. On observe cette anisotropie dans les propriétés optiques (biréfringence par exemple), électriques et magnétiques (anisotropie de conductivité, de constante diélectrique et de susceptibilité magnétique). Leur viscosité est également anisotrope. Nous nous intéresserons ici principalement aux nématiques pour lesquels il n'existe pas d'ordre à grande distance sur la position des centres de gravité des molécules, mais où il y a, par contre, un ordre sur l'orientation des molécules qui tendent à s'aligner toutes parallèlement à une direction fixe.

Les nématiques sont constituées de molécules de forme allongée comprenant généralement deux noyaux benzéniques reliés entre eux rigidement par une double liaison.

Citons pour mémoire la formule développée de deux nématiques couramment utilisés :

- le P.A.A. ou paraasoxyanisol qui est nématique entre 116°C et 135°C



- le M B B A ou méthylbenzylidène butylaniline qui est actuellement très utilisé car il possède une phase nématique à la température ambiante (de 10°C à 45°C).



On connaît assez mal la nature des forces microscopiques qui sont à l'origine de ces mésophases. Par contre pour des déformations lentes, à l'échelle des dimensions moléculaires, on peut décrire le comportement des cristaux liquides par une théorie continue dont nous rappellerons les traits essentiels dans le paragraphe II.

Alors que le comportement des cristaux liquides en champ magnétique était parfaitement connu, de nombreux problèmes concernant les effets de champ électrique étaient encore en suspens au moment où nous avons entrepris ce travail. Si on applique un champ électrique sur un cristal liquide on s'attend à un effet d'orientation dû à l'anisotropie de la constante diélectrique.

De nombreux expérimentateurs essayèrent, dès les années 1930, de déterminer le signe de cette anisotropie dans le cas du P.A.A. Les résultats furent nombreux et contradictoires.

Jezewski ⁽¹⁾ trouvait que, pour des champs basse fréquence, les molécules s'orientaient parallèlement au champ. Kast ⁽²⁾ fit quelques années plus tard des expériences de rayons X qui confirmèrent cet alignement. Par contre Zocher et Birstein ⁽³⁾ d'une part et Herrmann, Krummacher et May ⁽⁴⁾ d'autre part concluaient à un alignement perpendiculaire au champ. Ces derniers suggéraient que l'alignement parallèle au champ était dû à des perturbations de la phase anisotrope en présence du champ, notamment à des mouvements hydrodynamiques qui tendaient à aligner les molécules parallèlement au champ. Kast ⁽²⁾ par ailleurs, liait la fréquence critique, où l'orientation dans le champ se modifiait, à la présence d'impuretés.

Dès 1937, Tzvetkov ⁽⁵⁾ avait donné une idée de la nature du mécanisme déclenchant ces instabilités. Leur étude est cependant restée en suspens et ce n'est que récemment, lorsque l'intérêt technologique des cristaux liquides est apparu, que les problèmes d'effets de champ électrique ont été étudiés systématiquement. Nous rappellerons dans le paragraphe I du chapitre III les expériences

plus récentes de Williams ⁽⁶⁾ et Heilmeyer ⁽⁷⁾ qui ont mis en évidence les instabilités électrohydrodynamiques, dans le cas d'un nématique initialement orienté parallèlement aux électrodes. Carr ⁽⁸⁾ et Helfrich ⁽⁹⁾ ont proposé un modèle en champ électrique continu expliquant l'apparition d'instabilités. Le mécanisme de Carr-Helfrich n'est pas en fait responsable des instabilités observées en tension continue. Par contre dans le paragraphe II du chapitre III, nous avons étendu ce modèle au cas de champs alternatifs ⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾, où il s'avère que c'est bien ce type de mécanisme qui déclenche les instabilités. Nous avons d'abord étudié en détail le cas de matériaux ayant une anisotropie diélectrique ϵ_a négative afin d'expliquer les expériences faites par le groupe des Cristaux Liquides d'Orsay sur le M B B A ⁽¹³⁾. Nous avons ensuite étendu notre analyse au cas de matériaux avec $\epsilon_a > 0$, puis étudié les instabilités dans une situation homéotrope (nématique initialement orienté perpendiculairement aux électrodes).

Enfin dans un dernier chapitre nous étudions ⁽¹⁵⁾ les instabilités hydrodynamiques, observées dès 1943 par V. Naggjar ⁽¹⁴⁾, dans un nématique soumis à un gradient thermique.

C H A P I T R E I I

T H E O R I E C O N T I N U E

I - Elasticité

Dans une théorie continue, on décrit la configuration d'un nématique par un champ de vecteurs unitaires $\vec{n}(\vec{r})$, où $\vec{n}(\vec{r})$ est le "directeur" repérant la direction moyenne des molécules. En fait un vecteur décrit mal une direction : la configuration du nématique est invariante si on change $\vec{n}(\vec{r})$ en $-\vec{n}(\vec{r})$. L'énergie libre et les équations du mouvement devront refléter cette invariance.

L'état d'équilibre correspond à une situation où $\vec{n}(\vec{r})$ reste constamment parallèle à une direction fixe.

La forme de l'énergie libre élastique $\mathcal{F}_e$ correspondant à un état distortif où $\vec{n}(\vec{r})$ varie lentement, a d'abord été introduite par Oseen ⁽¹⁶⁾ puis revue par Frank ⁽¹⁷⁾. Elle peut s'écrire, en respectant l'invariance par la transformation $\vec{n}(\vec{r}) \rightarrow -\vec{n}(\vec{r})$, sous la forme :

$$\mathcal{F}_e = \int_v F_e(\vec{r}) \, dv \quad (\text{II.1})$$

$$F_e(\vec{r}) = \frac{1}{2} \left[K_{11} (\text{div } \vec{n})^2 + K_{22} (\vec{n} \cdot \vec{\text{rot}} \vec{n})^2 + K_{33} (\vec{n} \wedge \vec{\text{rot}} \vec{n})^2 \right] \quad (\text{II.2})$$

Frank ajoutait un terme :

$$K_{24} \int \sum_{i,j} \left(\frac{\partial n_i}{\partial x_i} \frac{\partial n_j}{\partial x_j} - \frac{\partial n_i}{\partial x_j} \frac{\partial n_j}{\partial x_i} \right) dv$$

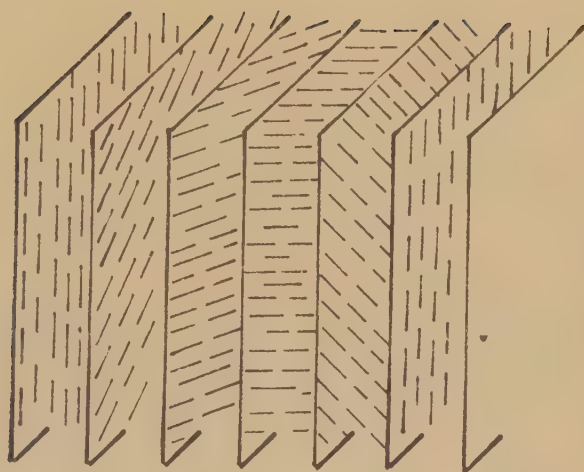
qui peut se mettre sous la forme :

$$K_{24} \int \text{div} \{ \vec{n} \text{ div } \vec{n} + \vec{n} \wedge \vec{\text{rot}} \vec{n} \} \, dv \quad (\text{II.3})$$

et qui ne contribue qu'aux termes d'énergie de surface.



déformation en éventail



torsion



flexion

Figure 1

Déformations fondamentales dans un système uniaxe tel que le nématique ou le cholestérique.

En fait si on tient compte de l'anisotropie de la tension superficielle, la forme la plus générale pour l'énergie de surface est plus complexe. Notamment on montre que le terme (II.3) est négligeable par rapport à la partie anisotrope de la tension superficielle qui en fait impose les conditions aux limites en surface (18). K_{11} , K_{22} et K_{33} sont les constantes élastiques correspondant à trois types de déformations (fig. 1) que l'on exprime à l'aide de deux vecteurs et d'un pseudo scalaire.

$\vec{S} = \vec{n} \operatorname{div} \vec{n}$ correspond à une déformation en éventail,

$\vec{B} = -\vec{n} \wedge \operatorname{rot} \vec{n}$ à une flexion,

$\vec{T} = \vec{n} \cdot \operatorname{rot} \vec{n}$ à une torsion.

Les constantes élastiques ont la dimension d'une énergie par unité de longueur.

Typiquement $K_{ii} \sim \frac{U}{a}$ où U est une énergie d'interaction moléculaire de l'ordre de kT_f (T_f est la température de transition nématique-isotrope) et a une distance intermoléculaire, ce qui donne $K_{ii} \approx 10^{-6}$ dynes pour $a \approx 3 \cdot 10^{-8}$ cm.

Les constantes élastiques du p A A ont été mesurées par de nombreux auteurs (19)(20)(21). Les résultats expérimentaux donnent :

$$K_{11} = 0.7 \cdot 10^{-6} \text{ dynes}$$

$$K_{22} = 0.43 \cdot 10^{-6} \text{ dynes}$$

$$K_{33} = 1.7 \cdot 10^{-6} \text{ dynes.}$$

La condition d'équilibre peut s'écrire en termes de champ moléculaire

$$\vec{h} = \lambda(\vec{r}) \vec{n}$$

$$\text{où } h_i = - \frac{\delta F}{\delta n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_{i,j}} \right)_{,j} - \frac{\partial F}{\partial n_i} \quad (\text{II.4})$$

Le symbole $(\)_{,j}$ représente la différenciation $\frac{\partial(\)}{\partial x_j}$.

II - Equations hydrodynamiques

La forme la plus générale du couplage visqueux entre les degrés de liberté hydrodynamiques et les degrés de liberté internes (degrés d'orientation du directeur) a été donnée par Leslie (22) et Erickson (23).

Les équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement s'écrivent pour un fluide incompressible* :

$$\text{div } \vec{v} = 0 \quad (\text{II.5})$$

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = \rho \vec{F} + \text{Div} (\vec{\sigma}^e + \vec{\sigma}') \quad (\text{II.6})$$

ρ est la densité du fluide,

$\vec{F}$ est un terme de forces extérieures,

$\vec{\sigma}^e$ et $\vec{\sigma}'$ sont les tenseurs des contraintes élastiques et visqueuses :

$$\vec{\sigma}_{ij}^e = -\rho \delta_{ij} - \sum_k \left(\frac{\partial F_e}{\partial n_{k,i}} \right) n_{k,j} \quad (\text{II.7})$$

$$\begin{aligned} \vec{\sigma}' = & \alpha_1 (\vec{n} \vec{A} \vec{n}) \vec{n} \vec{n} + \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{2} \vec{n} \vec{N} + \frac{\gamma_2 + \gamma_1}{2} \vec{N} \vec{n} \\ & + \alpha_4 \vec{A} + \frac{\beta - \gamma_2}{2} \vec{n} (\vec{n} \vec{A}) + \frac{\beta + \gamma_2}{2} (\vec{A} \vec{n}) \vec{n}, \end{aligned} \quad (\text{II.8})$$

$\vec{N}$ représente le mouvement relatif du directeur par rapport au mouvement hydrodynamique,

$$\vec{N} = \frac{d\vec{n}}{dt} - \vec{\omega} \wedge \vec{n}$$

où $\vec{\omega} = \frac{1}{2} \text{rot} (\vec{v})$,

$\vec{A}$ est le tenseur symétrique des gradients de vitesse :

$$\vec{A}_{ij} = \frac{1}{2} (v_{i,j} + v_{j,i}) .$$

La forme la plus générale du tenseur des contraintes visqueuses proposée par Leslie et Ericksen comprenait en fait six coefficients de viscosité α_i ($i=1,6$).

* Nous avons utilisé les notations suivantes :

$\vec{a} \vec{b}$ est un dyadique de composantes $(\vec{a} \vec{b})_{ij} = a_i b_j$

$\vec{a} \cdot \vec{T}$ est un vecteur : $(\vec{a} \vec{T})_i = \sum_j a_j T_{ji}$, $(\vec{T} \vec{a})_i = \sum_j T_{ij} a_j$

$\text{Div } \vec{T}$ est un vecteur de composantes : $(\text{Div } \vec{T})_i = \sum_j T_{ji,j}$

Parodi ⁽²⁴⁾ a montré, en utilisant les relations d'Onsager, que :

$$\alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_5$$

ce qui permet de définir cinq coefficients de viscosité indépendants :

$$\alpha_1, \alpha_4, \gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2, \gamma_2 = \alpha_2 + \alpha_3 \text{ et } \beta = \alpha_5 + \alpha_6.$$

Les relations thermodynamiques ⁽²⁴⁾ imposent :

$$\begin{aligned} \alpha_4 > 0, 2\alpha_4 + \beta > 0, \quad \dot{\gamma}_1 > 0 \\ \alpha_1 + \beta + \alpha_4 > 0, \gamma_1 (2\alpha_4 + \beta) - \gamma_2^2 > 0 \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

L'équation de conservation du moment angulaire s'écrit ⁽²⁵⁾, en tenant compte de l'invariance de l'énergie du système par une rotation d'ensemble (centres de gravité et directeur) :

$$\vec{n} \wedge \vec{h} + \epsilon_{ijk} \sigma'_{jk} \vec{e}_i = 0 \quad (\text{II.10})$$

où $\vec{e}_i$ ($i = 1, 3$) définit le trièdre de référence.

$\vec{h}$ est le champ moléculaire qui a pour $i^{\text{ème}}$ composante :

$$h_i = - \frac{\delta \mathcal{F}_T}{\delta n_i} \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{II.11})$$

où $\mathcal{F}_T$ est l'énergie libre totale du système.

Ce terme pourra comprendre, outre les termes d'origine élastique, des termes dûs à des champs extérieurs (magnétiques, électriques, etc..)

Historiquement une approche différente de l'hydrodynamique des nématiques avait été donnée par Leslie ⁽²²⁾, Ericksen ⁽²³⁾ et de Gennes ⁽²⁶⁾. Ces auteurs considéraient le directeur comme une variable dynamique et écrivaient ainsi l'équation du mouvement du directeur. Une équation semblable à (II.10) était alors obtenue en négligeant le moment d'inertie du directeur.

Après une remarque de Martin, il est apparu que le directeur ne devait pas être considéré comme une variable dynamique du système. L'équation (II.10), bien que de forme analogue à celle obtenue par Leslie, Ericksen et de Gennes, est conceptuellement différente : elle exprime simplement la loi de conservation du moment angulaire et l'invariance de l'énergie par une rotation d'ensemble.

Le couple visqueux Γ_{vis} est défini par :

$$\Gamma_{i,\text{vis}} = \epsilon_{ijk} \sigma'_{jk} \quad (\text{II.12})$$

On a alors en utilisant l'expression (II.8) :

$$\vec{\Gamma}_{\text{vis}} = - \vec{n} \wedge (\gamma_1 \vec{N} + \gamma_2 \vec{A} \vec{n}) \quad (\text{II.13})$$

CHAPITRE III

INSTABILITES ELECTRODYNAMIQUES DE NEMATIQUES

I - Phénomènes observés

Les effets de champ électrique sur un nématique sont spectaculaires : quand on place un cristal uniaxe de nématique, ayant une anisotropie diélectrique ϵ_a négative, parallèlement à deux électrodes semi-transparentes et qu'on élève la tension, on observe les événements suivants :

- pour une tension inférieure à quelques volts, le cristal est transparent.
- pour une tension supérieure à une tension seuil V_c de l'ordre de quelques volts, il apparaît un système de stries périodiques. Cette structure en domaines a été observée en premier par Williams ⁽⁶⁾ à R.C.A.
- en augmentant la tension au delà d'une deuxième valeur seuil V_t , le cristal se met à diffuser très fortement la lumière. C'est ce phénomène, appelé par Heilmeyer ⁽⁷⁾ "diffusion dynamique", qui est à l'origine d'applications technologiques nombreuses, notamment dans les processus de téléaffichage.

La présence de lignes claires dans les domaines de Williams s'explique par l'apparition de mouvements hydrodynamiques. Pour des tensions inférieures à V_c , le nématique se comporte comme un diélectrique parfait. Les molécules s'orientent perpendiculairement au champ : le nématique est alors transparent. Par contre, pour des tensions supérieures à V_c , on voit apparaître des mouvements hydrodynamiques que l'on peut suivre à l'aide de poussières ⁽²⁷⁾. Une description détaillée des phénomènes observés est donnée dans la thèse de F. Rondelez ⁽²⁸⁾. Les poussières décrivent des trajectoires fermées, régulières allant d'une électrode à l'autre. Le mouvement hydrodynamique, de type cellulaire, est analogue à celui engendré par la convection dans un fluide soumis à un gradient thermique. Les domaines de Williams sont, comme ceux observés par Bénard ⁽⁵³⁾, caractéristiques d'instabilités hydrodynamiques de type cellulaire.

Le mouvement hydrodynamique fait apparaître des gradients de vitesse sous l'effet desquels les molécules de nématique s'orientent presque parallèlement au courant, ce qui engendre une distorsion périodique de la structure. Les lignes claires ne sont pas localisées dans l'échantillon : ce sont des focales correspondant à la focalisation de la lumière par le milieu à indice variable et périodique.

Le réseau de focales disparaît quand la lumière est polarisée perpendiculairement à la direction initiale des molécules. Ceci implique que le directeur reste dans un plan déterminé par le champ électrique et la direction initiale d'alignement des molécules et justifie le modèle théorique où nous considérons uniquement des fluctuations du directeur dans ce plan. Les instabilités électrohydrodynamiques s'observent aussi bien en champ continu qu'en champ alternatif. Cependant le mécanisme qui en est responsable n'est pas le même dans les deux cas.

1) Excitation continue

L'injection de charges par les électrodes joue un rôle important.

Différentes observations le prouvent :

- les instabilités disparaissent quand on utilise des électrodes "bloquantes" (28) : on interpose entre le cristal liquide et l'électrode une mince plaquette de verre qui empêche l'injection de porteurs.

- Koelmans et Van Boxtel (30) ont montré l'existence, dans la phase isotrope, d'un seuil analogue à V_c avec apparition de mouvements hydrodynamiques cellulaires ; ils opéraient au-dessus de T_c , température de transition de la phase nématique à la phase isotrope.

- Heilmeyer a conclu (7), en étudiant le régime de diffusion dynamique, que le passage d'un courant injecté par les électrodes était nécessaire pour produire l'instabilité mais que, de plus, cette instabilité n'apparaissait que pour des nématiques ayant une anisotropie diélectrique négative.

Les deux premières observations suggèrent que l'on a affaire avec des instabilités de type Felici (31) existant dans des liquides isolants soumis à une injection de charges unipolaires. Ces instabilités, étudiées par Felici dans des liquides isotropes, peuvent également avoir lieu dans des liquides anisotropes. Felici (31) a montré que, sous l'effet de la force électrique, les charges ont tendance à entraîner le liquide, ce qui produit des courants de convection cellulaire. L'instabilité se produit, dans le cas d'une injection forte, à un potentiel critique $V_f = \frac{K\eta}{\epsilon}$ (où K est la mobilité des charges injectées et η la viscosité du fluide).

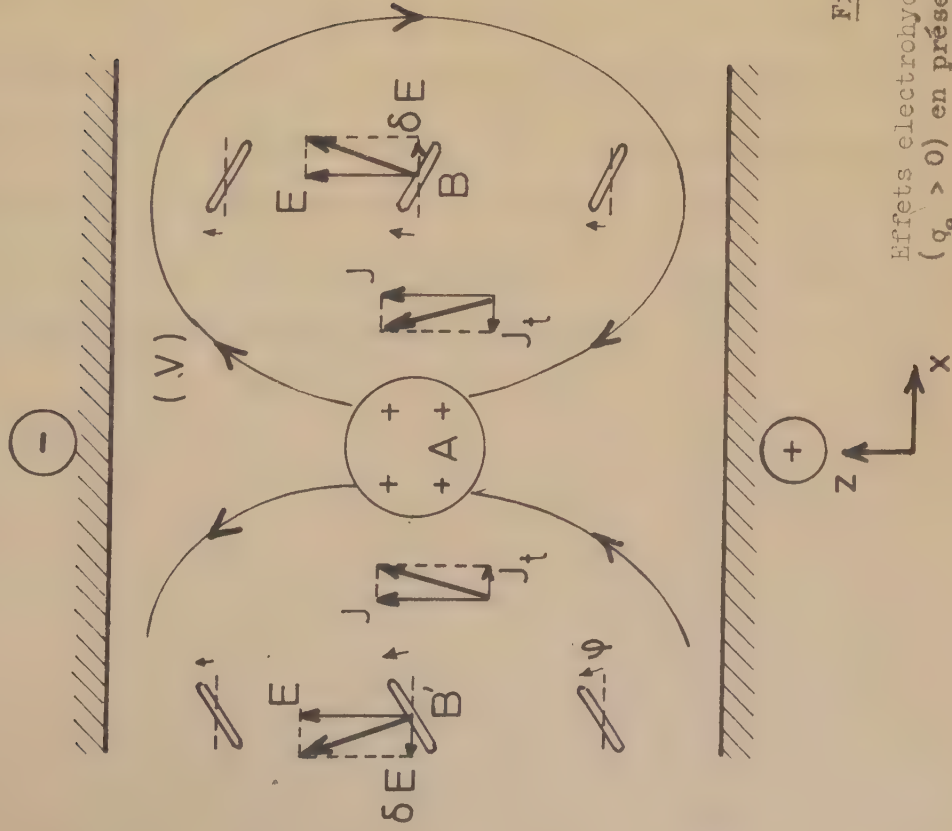
Les observations de Heilmeyer montrent qu'à cet effet se surajoute un effet caractéristique de la phase anisotrope faisant intervenir l'anisotropie de conductivité σ_a , et de constante diélectrique ϵ_a ($\sigma_a = \sigma_{//} - \sigma_{\perp}$, $\epsilon_a = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ où $\sigma_{//}$, $\epsilon_{//}$, $\sigma_{\perp}$, $\epsilon_{\perp}$ sont les conductivités et constantes diélectriques parallèles et perpendiculaires à la direction moyenne des molécules).

Notons que dans la plupart des nématiques connus, σ_a est positif. Une analyse qualitative expliquant pourquoi le cas $\epsilon_{\perp} > \epsilon_{//}$ était plus favorable a été donnée par de Gennes⁽³²⁾. Nous pouvons la résumer par les deux schémas de la figure 2.

Partant d'un état non perturbé avec un champ électrique $\vec{E}$ perpendiculaire aux électrodes et une densité de charge q , on regarde une fluctuation de charge δq apparaissant en un point A du fluide. La force électrique qui s'exerce sur la charge entraîne le fluide : cela induit un champ de vitesses autour du point A. Suivant le signe de l'anisotropie diélectrique, deux situations a) et b) différentes apparaissent :

a) $\epsilon_{\perp} > \epsilon_{//}$. Les molécules sont, dans l'état non perturbé, perpendiculaires au champ électrique. Les gradients de vitesses, induits par le mouvement du fluide en A, tendent à faire tourner les molécules en B. De plus, il existe une composante du champ $\delta \vec{E}$ induite par la fluctuation de charge δq . Les molécules tendent à s'orienter perpendiculairement au champ $\vec{E} + \delta \vec{E}$. Ces deux effets s'ajoutent (fig. 2a). L'existence d'une anisotropie de conductivité $\sigma_a > 0$ favorise encore l'instabilité : il apparaît une composante transverse du courant J_T qui tend à augmenter la charge en A (ce dernier effet indépendant des instabilités de Felici sera discuté en détail ultérieurement).

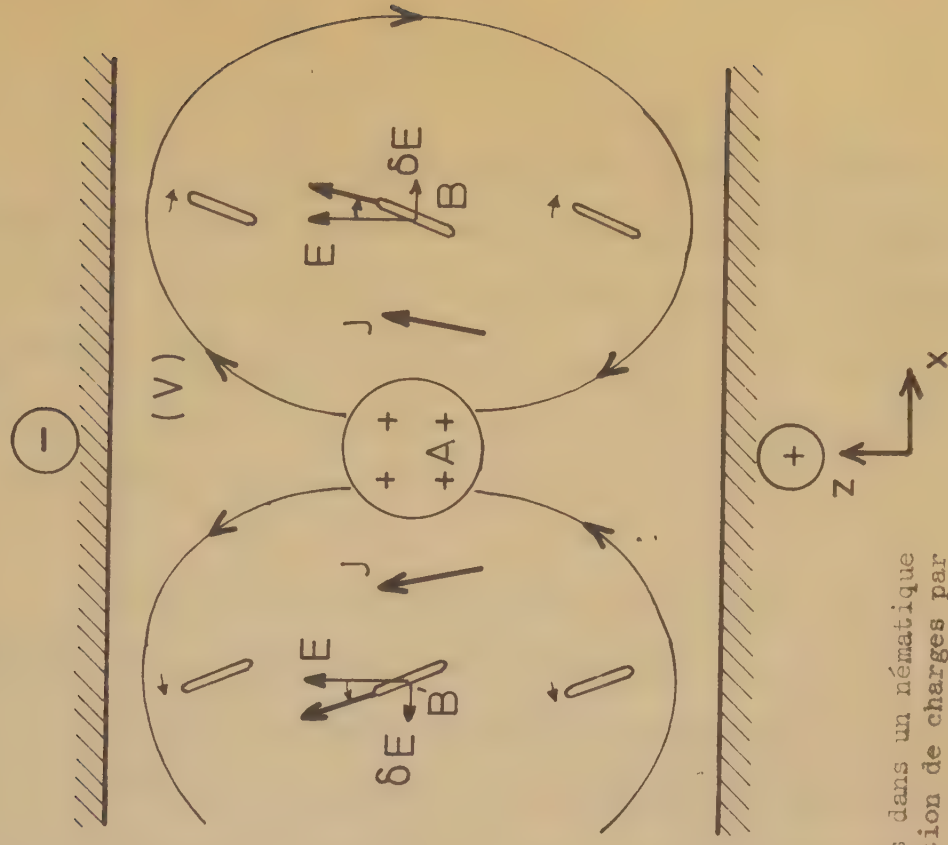
$$(\epsilon_{||} < \epsilon_{\perp})$$



(a)

Le nématique est, dans l'état non perturbé, perpendiculaire au champ électrique.

$$(\epsilon_{||} > \epsilon_{\perp})$$



(b)

Le nématique est, dans l'état non perturbé, parallèle au champ électrique.

Figure 2

Effets électrohydrodynamiques dans un nématique ($\epsilon_a > 0$) en présence d'injection de charges par les électrodes.

b) $\epsilon_{//} > \epsilon_{\perp}$. Les molécules sont, dans l'état non perturbé, parallèles au champ électrique. L'effet dû au courant hydrodynamique est faible⁽²²⁾. Les effets dûs au champ électrique sont alors dominants : les molécules tendent à s'orienter parallèlement au champ électrique $\vec{E} + \delta\vec{E}$ (fig. 2b). La composante transverse du courant J_T qui apparaît alors, tend à faire diminuer la charge en A : le système est stabilisé.

L'étude des instabilités en tension continue reste difficile car l'injection dépend d'irrégularités sur les électrodes, difficilement contrôlables. Bien que, en tension continue, les effets d'injection soient le facteur dominant pour l'apparition de ces instabilités, les phénomènes dus à l'anisotropie de conductivité méritent d'être décrits plus en détail car ce sont les seuls responsables des instabilités observées en régime alternatif, où l'injection de porteurs devient négligeable. L'explication du mécanisme intervenant dans ces instabilités repose sur une idée de Tzvetkov⁽⁵⁾ et de Carr⁽⁸⁾ développée ultérieurement par Helfrich⁽⁹⁾. Ce mécanisme de "Carr-Helfrich" est valable aussi bien en tension alternative qu'en tension continue. Par contre, il conduirait à un champ seuil, à fréquence nulle, supérieur au champ seuil des instabilités de type Felici. Ceci explique les observations en champ continu où tout est dominé par l'injection de porteurs aux électrodes.

- Mécanisme de Carr-Helfrich -

Le mécanisme qui intervient repose essentiellement sur l'anisotropie de conductivité et de constante diélectrique du nématique. Des valeurs expérimentales typiques dans le M B B A sont :

$$\sigma \approx 10^{-8} \text{ à } 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}, \quad \frac{\sigma_a}{\sigma} \approx 0.5, \quad \epsilon \approx 5, \quad \frac{\epsilon_a}{\epsilon} \approx 1,4.$$

Supposons le nématique initialement orienté suivant Ox et soumis à un champ électrique E/Oz . Du fait de l'agitation thermique, l'orientation du nématique n'est pas parfaite. Considérons une fluctuation périodique du directeur. Lorsqu'on met l'échantillon sous tension, les lignes de courant, du fait de l'anisotropie de conductivité, ne sont pas normales aux électrodes mais déviées vers l'axe des molécules il apparaît alors des charges d'espace de signe opposé dans les régions 1 et 2 (Fig. 3a). Dans les régions où existent ces charges, le fluide se met en mouvement sous l'action des forces électriques. Le fluide a alors des vitesses opposées en 1 et 2 et sous l'action de ce gradient de vitesse, il apparaît un couple visqueux déstabilisant, tendant à orienter les molécules perpendiculairement aux électrodes (Fig. 3b).

A ce couple déstabilisant, s'ajoutent deux autres couples : un couple élastique stabilisant et un couple diélectrique.

Le couple électrique dû au champ extérieur appliqué est stabilisant, par contre il existe, à cause de la création de charges d'espace, une composante transverse E_T du champ électrique qui donne lieu à un couple déstabilisant (Fig. 3c). L'instabilité apparaît lorsque le champ appliqué est tel que le couple total est déstabilisant.

2) Excitation alternative

À première vue, la situation semble plus complexe, en fait elle est plus simple. Les expériences de Rondelez ⁽²⁸⁾ ont confirmé que l'injection était négligeable dès que l'on dépassait quelques Hertz. On est alors sûr que les instabilités ne sont pas de type Felici, mais caractéristiques de la phase nématique : elles existent aussi bien avec des électrodes bloquantes que non bloquantes et disparaissent au-dessus de T_c .

Le mécanisme de Carr-Helfrich reste valable lorsqu'on applique une tension alternative : comme nous le verrons plus loin, les couples sont proportionnels au carré du champ électrique et ne changent pas de signe d'une alternance à l'autre.

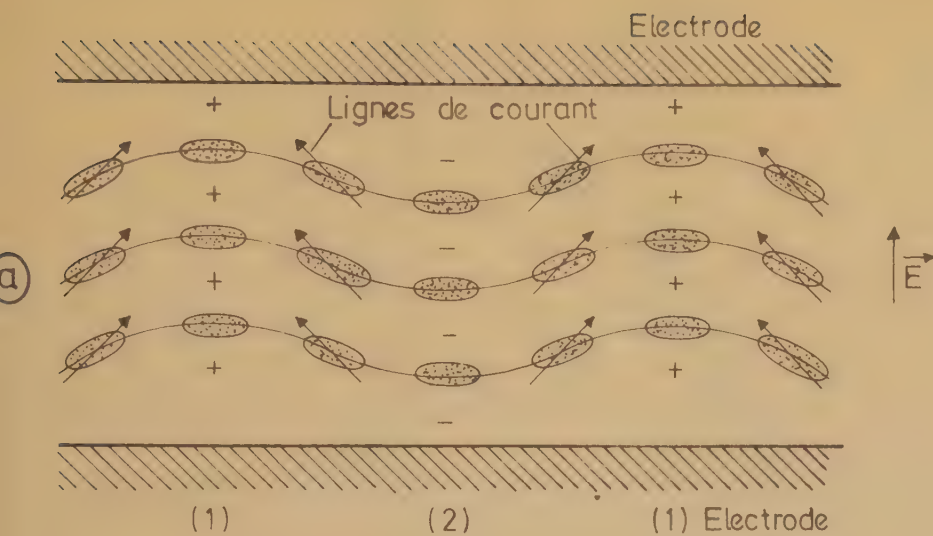
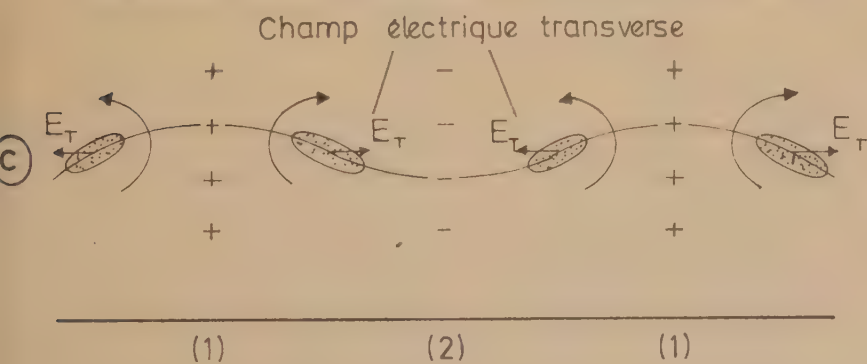
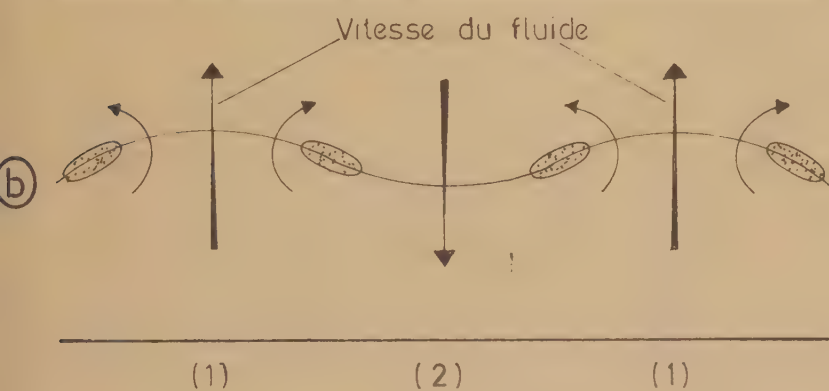


Figure 3

Effets électrohydrodynamiques dans un nématique en l'absence d'injection de charges par les électrodes : Mécanisme de Carr-Helfrich.



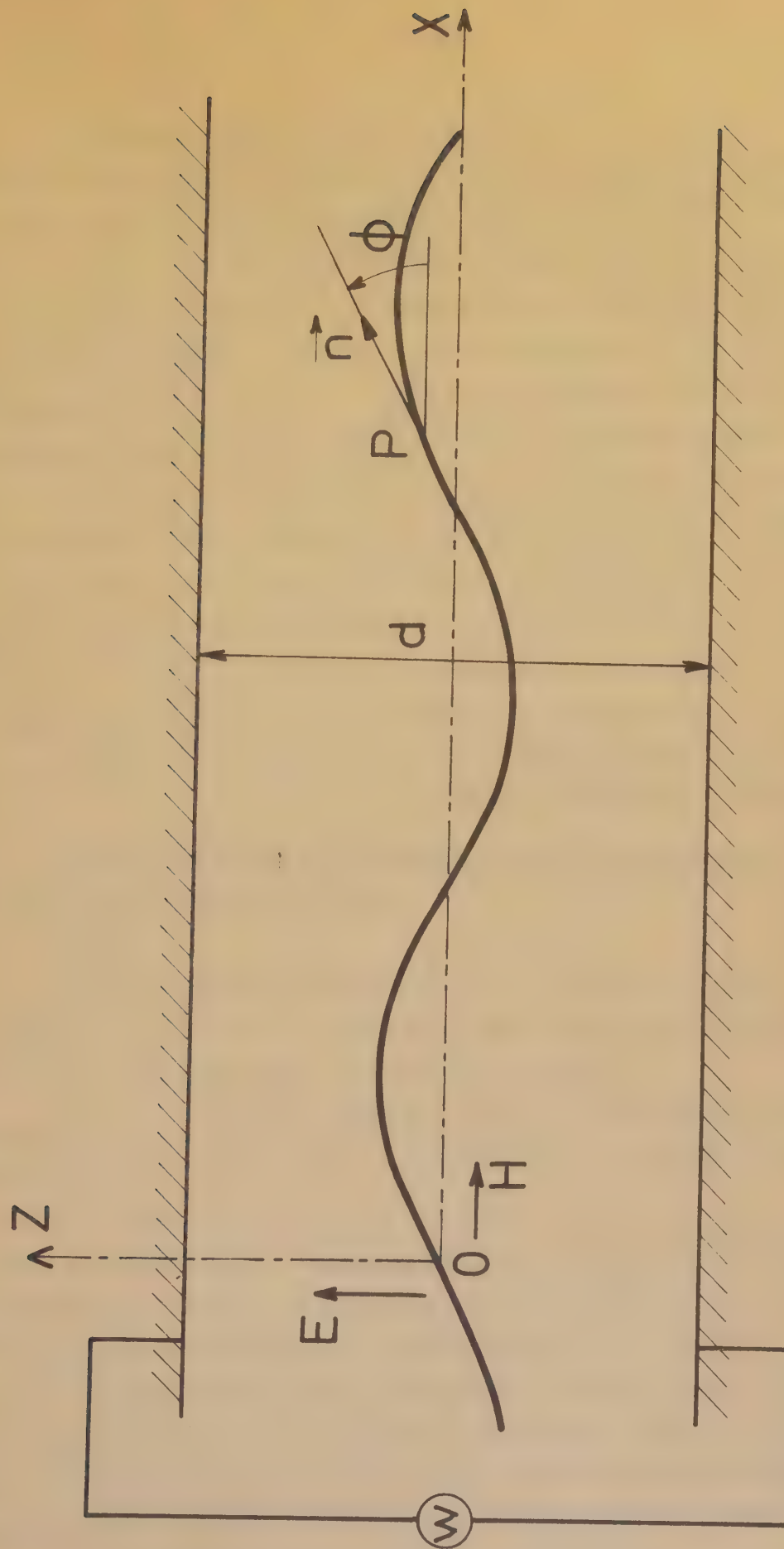


Figure 4

Le nématique est initialement orienté dans la direction Ox . On applique un champ électrique et magnétique dans les directions Oz et Ox . ϕ est l'angle de fluctuation d'orientation du directeur. d est l'épaisseur de l'échantillon.

Un temps caractéristique apparaît, le temps de relaxation des charges τ . Suivant les valeurs relatives de ω (fréquence angulaire du champ appliqué) et de τ , on a affaire à deux régimes distincts.

a) $\omega\tau \lesssim 1$. Les charges d'espace ont le temps de relaxer pendant une alternance. Elles changent donc de signe à chaque alternance, mais le champ électrique changeant également de signe, les forces électriques, et par suite les vitesses hydrodynamiques conservent le même signe. Au seuil d'instabilité, la "courbure" des fluctuations d'orientation reste constante. Au-dessus apparaissent des domaines de Williams, domaines dont la période est de l'ordre de l'épaisseur de l'échantillon.

b) $\omega\tau \gg 1$. Les charges électriques n'ont plus le temps de relaxer. C'est l'orientation locale des molécules, donc la "courbure", qui oscille à la fréquence ω . Les forces électriques et les vitesses hydrodynamiques oscillent à la même fréquence. Le couple de Carr-Helfrich (couple dû à la présence de charges d'espace) est destabilisant. On observe, au-dessus du seuil d'instabilité, une structure périodique en "chevrons" dont la période est beaucoup plus petite que l'épaisseur de l'échantillon. Ce régime, baptisé "fast turn off mode" par Heilmeyer et Helfrich⁽³³⁾ a été étudié très en détail par le groupe expérimental d'Orsay⁽¹³⁾⁽³⁴⁾.

II - Cas d'un nématique, initialement orienté parallèlement aux électrodes, soumis à un champ électrique alternatif.

1) Hypothèses

Supposons, comme précédemment, que le cristal initialement orienté dans la direction Ox est soumis à un champ électrique dans la direction Oz et éventuellement à un champ magnétique dans la direction Ox (Fig. 4).

Nous ne tenons pas compte des effets d'injection de porteurs, qui sont négligeables, comme l'ont confirmé les expériences, dès que la fréquence dépasse quelques Hertz⁽²⁸⁾.

Les observations optiques ont montré que les fluctuations du directeur se situaient essentiellement dans un plan déterminé par la direction du champ électrique et la direction initiale d'alignement des molécules. C'est pourquoi nous ne considérons que les fluctuations δn_z du directeur.

Nous supposons que les différentes quantités physiques ne dépendent que de x et non pas de y et z . Ceci revient à prendre un modèle de milieu infini. Sans tenir compte exactement des conditions aux limites nous réintroduirons le caractère fini de l'échantillon, en imposant que la demi-longueur d'onde maximum des fluctuations soit de l'ordre de l'épaisseur de l'échantillon.

Cette approche simplifiée rend en fait bien compte des observations expérimentales^(13, 27, 34) et justifie son emploi.

Dans ces conditions seuls les modes de fluctuations de flexion pure induisent des gradients de vitesse hydrodynamique. Nous repérons les fluctuations d'orientation par l'angle ϕ , (Fig. 4) entre le directeur $\vec{n}$ et la direction initiale d'alignement Ox , que nous prenons de la forme $\phi = \phi_0 \cos kx$.

Nous ne garderons par la suite que les termes du premier ordre en ϕ .

2) Equations électrohydrodynamiques

Trois équations fondamentales décrivent d'une part le comportement mécanique et d'autre part le comportement électrique du nématique.

Une première équation entre les couples traduit la conservation du moment angulaire et décrit le mouvement de rotation interne du directeur.

La seconde équation est l'équation du mouvement du fluide soumis aux forces externes (champs extérieurs) et internes (élastiques ou dissipatives). Enfin une dernière équation exprime la conservation des charges électriques dans le système.

Soient $q(x)$ et $V_z(x)$ la densité de charge et la vitesse hydrodynamique induites par la fluctuation d'orientation $\phi(x)$.

a) Equation de conservation de la masse.

Pour des mouvements assez lents ($V \approx \text{cm/s}$) on peut supposer le fluide incompressible, ce qui entraîne que

$$\text{div}(\vec{V}) = 0, \text{ soit } V_x = 0 \quad (\text{III.1})$$

b) Equation de conservation du moment angulaire.

L'équation de conservation du moment angulaire (II.10) s'écrit en utilisant la définition (II.12) du couple visqueux Γ_{vis} :

$$\vec{n} \wedge \vec{h} + \vec{\Gamma}_{\text{vis}} = 0 \quad (\text{III.2})$$

L'énergie libre totale du système $\mathcal{F}_T$, en présence d'un champ électrique et d'un champ magnétique, s'écrit :

$$\mathcal{F}_T = \mathcal{F}_{\text{el}} + \mathcal{F}_{\text{magn}} + \mathcal{F}_{\text{diel}} \quad (\text{III.3})$$

où $\mathcal{F}_{\text{el}}$ est l'énergie libre élastique définie par (II.2). Les termes supplémentaires d'énergie libre magnétique et diélectrique s'écrivent respectivement

$$\mathcal{F}_{\text{magn}} = - \int_V \frac{\chi_a}{2} (\vec{n} \cdot \vec{H})^2 d\vec{v}$$

$$\mathcal{F}_{\text{diel}} = - \int_V \frac{\epsilon_a}{8\pi} (\vec{n} \cdot \vec{H})^2 d\vec{v}$$

χ_a et ϵ_a sont les parties anisotropes de la susceptibilité magnétique et de la constante diélectrique.

Tous les couples qui nous intéresseront par la suite seront dirigés suivant Oy. Nous utiliserons donc la notation:

$$\Gamma_y(\vec{r}) = \Gamma(\vec{r})$$

Dans notre système de références les couples élastique, magnétique et diélectrique s'écrivent :

$$\begin{aligned}\Gamma_{el} &= (\vec{n} \wedge \vec{h}_{el})_y = \frac{\delta \mathcal{F}_{el}}{\delta \phi(\vec{r})} \\ \Gamma_{magn} &= (\vec{n} \wedge \vec{h}_{magn})_y = \frac{\delta \mathcal{F}_{magn}}{\delta \phi(\vec{r})} \\ \Gamma_{diel} &= (\vec{n} \wedge \vec{h}_{diel})_y = \frac{\delta \mathcal{F}_{diel}}{\delta \phi(\vec{r})}\end{aligned}\quad (III.4)$$

ce qui donne au premier ordre en ϕ :

$$\Gamma_{el} = -K_{33} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = K_{33} k^2 \phi \quad (III.5)$$

$$\Gamma_{magn} = \chi_a H^2 \phi \quad (III.6)$$

$$\Gamma_{diel} = -\frac{\epsilon_a}{4\pi} E^2 \left(\phi + \frac{Ex}{E} \right) \quad (III.7)$$

Le couple visqueux Γ_{vis} se calcule à partir de l'expression (II.13) en remarquant que les seules composantes non nulles du tenseur A sont

$$A_{zx} = A_{xz} = \frac{1}{2} \frac{\partial V_z}{\partial x}$$

d'où

$$\Gamma_{vis} = + \gamma_1 \left(\phi - \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2 \gamma_1} \frac{\partial V_z}{\partial x} \right) \quad (III.8)$$

Nous utiliserons ultérieurement les notations suivantes :

$$D_o^2 = -\epsilon_a E_o^2 = 4\pi \frac{\epsilon_a}{\epsilon} (\chi_a H^2 + K_{33} k^2) \quad (III.9)$$

où D_o^2 est une quantité positive alors que E_o^2 , tel qu'il est défini, est négatif pour $\epsilon_a > 0$.

En utilisant les équations (III.5-8) on obtient l'équation reliant les couples :

$$+ \gamma_1 \left(\phi - \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2 \gamma_1} \frac{\partial V_z}{\partial x} \right) - \frac{\epsilon_a}{4\pi} \left[\left(\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{//}} E_0^2 + E^2 \right) \phi + E Ex \right] = 0 \quad (\text{III.10})$$

que l'on peut encore écrire sous la forme :

$$\Gamma_{\text{vis}} = \gamma_1 \left(\phi - \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2 \gamma_1} \frac{\partial V_z}{\partial x} \right) = \frac{\epsilon_a}{4\pi} \left[\left(\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{//}} E_0^2 + E^2 \right) \phi + E Ex \right] \quad (\text{III.11})$$

c) Equation des charges

L'équation de conservation des charges s'écrit :

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \text{div } (\vec{J}) = 0 \quad (\text{III.12})$$

où q est l'excès de charge par unité de volume et $\vec{J}$ le courant électrique défini par

$$\vec{J} = \overset{=}{\sigma} \vec{E} \quad (\text{III.13})$$

$\overset{=}{\sigma}$ est le tenseur de conductivité électrique où

$$\overset{=}{\sigma} \vec{E} = \sigma_{\perp} \vec{E} + \sigma_a \vec{n} (\vec{n} \cdot \vec{E}) \quad (\text{III.14})$$

L'équation (III.13) ne tient pas compte des courants de diffusion. Nous verrons qu'en fait ils n'interviennent que dans le régime haute fréquence (régime diélectrique) où le vecteur d'onde des fluctuations du directeur, k , devient du même ordre de grandeur que le vecteur d'onde de Debye.

Dans ces conditions J_x s'écrit au premier ordre en ϕ :

$$J_x = \sigma_{//} E_x + \sigma_a E \phi \quad (\text{III.15})$$

En utilisant l'équation de Maxwell :

$$\text{div } \vec{D} = 4\pi q$$

ou

$$\frac{\partial D_x}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} (\epsilon_{//} E_x + \epsilon_a E \phi) = 4\pi q \quad (\text{III.16})$$

on trouve :

$$\frac{\partial E_x}{\partial x} = \frac{4\pi q}{\epsilon_{//}} - \frac{\epsilon_a}{\epsilon_{//}} E \psi \quad (\text{III.17})$$

où $\psi = \frac{\partial \phi}{\partial x}$ est la courbure locale de l'alignement moléculaire.

En reportant les équations (III.15 et III.17) dans l'équation (III.12), on obtient l'équation des charges.

$$\dot{q} + \frac{q}{\tau} + \sigma_H E \psi = 0 \quad (\text{III.18})$$

où le temps de relaxation diélectrique des charges τ , et la conductivité apparente σ_H s'écrivent :

$$\frac{1}{\tau} = 4 \pi \frac{\sigma_{//}}{\epsilon_{//}} \quad (\text{III.19})$$

$$\sigma_H = \sigma_{//} \left(\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{//}} - \frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{//}} \right) \quad (\text{III.20})$$

d) Equation de l'accélération

Rappelons la forme la plus générale (II.6) de l'équation du mouvement :

$$\frac{\partial (\rho \vec{V})}{\partial t} + \text{Div} (\rho \vec{V} \vec{V}) = \vec{F} + \text{Div} (\vec{\sigma} + \vec{\sigma}') \quad (\text{III.21})$$

La force électrique appliquée s'écrit au premier ordre en ϕ :

$$\vec{F} = q \vec{E}$$

(il existe un terme de la forme $(\vec{E} \cdot \vec{V}) \vec{E}$ qui est en fait du deuxième ordre en ϕ).

Le terme $\text{Div} (\rho \vec{V} \vec{V})$ est négligeable car quadratique en $\vec{V}$ donc en ϕ .

La composante suivant x de l'équation (III.21) définit la pression

$p(x) = \text{cte.}$

Seule la composante suivant Z nous intéresse. Le terme

$$(\text{Div} \vec{\sigma})_Z = \frac{\partial}{\partial x} \sigma_{XZ}^e = \frac{\partial}{\partial x} \sum_k \left(\frac{\partial F_e}{\partial n_{k,x}} \right) n_{k,Z}$$

est nul, car $n_{k,Z} = 0 \forall k$.

On obtient alors :

$$\rho \frac{\partial V_Z}{\partial t} = q E + \frac{\partial}{\partial x} \sigma'_{XZ} \quad (\text{III.22})$$

σ'_{XZ} s'écrit au premier ordre en ϕ :

$$\sigma'_{XZ} = \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{2\gamma_1} \Gamma_{vis} + \eta' \frac{\partial V_Z}{\partial x} \quad (\text{III.23})$$

$$\text{où } \eta' = \frac{\gamma_1(2\alpha_4 + \beta) - \gamma_2^2}{4\gamma_1} \quad (\text{III.24})$$

D'après les relations thermodynamiques (II.9) η' est défini positif.

En insérant (III.23) dans (III.22) on trouve pour l'équation du mouvement :

$$\rho \dot{V}_Z = \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{2 \gamma_1} \frac{\partial}{\partial x} \Gamma_{vis} + \eta' \frac{\partial^2 V_Z}{\partial x^2} + q E \quad (III.25)$$

Le terme de gauche de cette équation peut être négligé :

- dans le régime de "conduction" où ce terme disparaît
- dans le régime "diélectrique" où il est de l'ordre de $\rho \omega V_Z$, et négligeable par rapport au terme $\eta' \frac{\partial^2 V_Z}{\partial x^2}$, qui est de l'ordre de $\eta' k^2 V_Z$.

Des conditions expérimentales typiques donnent pour le régime "diélectrique" :

$$\omega \simeq 10^2 \text{ à } 10^4 \text{ s}^{-1}, \quad k \simeq 2.10^{-4} \text{ cm}^{-1}, \quad \eta' \simeq 10^{-1} \text{ poise.}$$

e) Equation de la courbure

Les dérivées par rapport à x des couples (Γ, x) définis par les équations (III.5, 6 et 7) s'expriment à l'aide des équations (III.17) et (III.25) en fonction de la charge q et de la courbure ψ .

Posons :

$$\eta_0 = \left(\frac{2 \gamma_1}{\gamma_1 - \gamma_2} \right)^2 \eta' \quad (III.26)$$

$$W = - \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2 \gamma_1} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \quad (III.27)$$

$$\lambda = - \frac{\epsilon_a \epsilon_{//}}{4\pi \epsilon_{//}} \left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\eta_0} \right) \quad (III.28)$$

En utilisant les équations (III.8) et (III.22) on trouve :

$$W = - \frac{\gamma_1}{\gamma_1 + \gamma_2} \dot{\psi} + \frac{2 \gamma_1}{(\gamma_1 - \gamma_2)(\gamma_1 + \eta_0)} q E \quad (III.29)$$

$$\frac{\partial \Gamma_{vis}}{\partial x} = \frac{\gamma_1 \eta_0}{\gamma_1 + \eta_0} \left(\dot{\psi} + \frac{1}{\eta_0} \frac{2 \gamma_1}{\gamma_1 - \gamma_2} q E \right) \quad (III.30)$$

A partir des expressions (III.5,6,7), (III.9) et (III.17), on calcule :

$$\frac{\partial \Gamma_{diel}}{\partial x} = \frac{\gamma_1 \eta_0}{\gamma_1 + \eta_0} \left(\lambda E^2 \psi - \frac{\epsilon_a}{\epsilon_{//}} \left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\eta_0} \right) q E \right) \quad (III.31)$$

et

$$\frac{\partial \Gamma_{magn}}{\partial x} + \frac{\partial \Gamma_{el}}{\partial x} = \frac{\gamma_1 \eta_0}{\gamma_1 + \eta_0} \lambda E_0^2 \psi \quad (III.32)$$

A l'aide de l'équation (II.12), on écrit :

$$\frac{\partial}{\partial x} \Gamma_{\text{tot}} = \frac{\partial}{\partial x} (\Gamma_{\text{diel}} + \Gamma_{\text{magn}} + \Gamma_{\text{el}} + \Gamma_{\text{vis}}) = 0$$

ce qui donne l'équation pour la courbure ψ :

$$\frac{\gamma_1 \eta_0}{\gamma_1 + \eta_0} (\dot{\psi} + \lambda(E^2 + E_0^2)\psi + \frac{qE}{\eta}) = 0 \quad (\text{III.33})$$

Remarquons que $\frac{1}{\eta_0} + \frac{1}{\gamma_1} = \frac{1}{\eta_F}$, où $\eta_F = \frac{\gamma_1(2\alpha_4 + \beta) - \gamma_2^2}{\gamma_1 - 2\gamma_2 + 2\alpha_4 + \beta}$ est la viscosité apparente (viscosité de flexion) que l'on mesure par diffusion de la lumière dans le cas où le vecteur d'onde k des fluctuations est parallèle à l'orientation initiale $\vec{n}_0$ du directeur (flexion pure) ⁽²⁶⁾. η , viscosité effective, est alors définie par :

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_0} \left(\frac{2\gamma_1}{\gamma_1 - \gamma_2} \right) - \frac{\epsilon_a}{\epsilon_{//}} \frac{1}{\eta_F} \quad (\text{III.34})$$

A partir de considérations théoriques sur l'alignement de cristaux liquides nématiques dans un courant hydrodynamique ⁽²²⁾ on peut déduire les inégalités suivantes :

$$\gamma_1 - \gamma_2 > 2 \quad \gamma_1 > 0; \quad 0 < -(\gamma_1 + \gamma_2) \ll 1$$

Le terme $\frac{2\gamma_1}{\gamma_1 - \gamma_2}$ est alors de l'ordre de l'unité et, pour de petites valeurs de

$\epsilon_a \left(\frac{\epsilon_a}{\epsilon_{//}} \ll 1 \right)$, on a :

$$\eta \approx \eta' \approx \eta_0 \approx \frac{2\alpha_4 + \beta - \gamma_1}{4}$$

Au contraire, pour des matériaux ayant une forte anisotropie diélectrique positive, η peut être négatif. $1/\eta$ s'annule pour

$$\frac{\epsilon_a}{\epsilon_{//}} = \left(\frac{2\gamma_1}{\gamma_1 - \gamma_2} \right) \frac{\gamma_1}{\gamma_1 + \eta_0} \quad \text{soit} \quad \frac{\epsilon_{//}}{\epsilon_a} \approx 1 + \frac{\gamma_1}{\eta_0} \quad (\text{III.35})$$

Nous verrons au paragraphe 5 les conséquences de ce point.

Réécrivons l'équation (III.33) sous la forme :

$$\dot{\psi} + \frac{1}{T} \psi + \frac{qE}{\eta} = 0 \quad (\text{III.36})$$

où $\frac{1}{T} = \lambda (E^2 + E_0^2)$

T apparaît comme un temps de relaxation (dépendant du temps) pour la courbure.

Rappelons ici la valeur de λE_0^2 .

$$\lambda E_0^2 = \frac{1}{\eta_F} (\chi_a H^2 + K_{33} k^2) \quad (\text{III.37})$$

f) Etude formelle de la stabilité du système

Les effets électrohydrodynamiques sont décrits par les deux équations différentielles couplées pour la densité de charge $q(t)$ et la courbure $\psi(t)$:

$$\begin{cases} \dot{q}(t) + \frac{q(t)}{\tau} + \sigma_H \psi(t) E(t) = 0 \end{cases} \quad (\text{III.38})$$

$$\begin{cases} \dot{\psi}(t) + \frac{1}{T(t)} \psi(t) + \frac{q(t) E(t)}{\eta} = 0 \end{cases} \quad (\text{III.39})$$

Ces équations sont linéaires en q et ψ et formellement rappellent les équations de spinneurs décrivant, en mécanique quantique, le mouvement d'un spin $S = 1/2$ dans un champ radiofréquence. Notons toutefois qu'ici le temps de relaxation T pour la courbure n'est pas constant, il dépend du temps par l'intermédiaire du champ électrique :

$$\frac{1}{T(t)} = \lambda (E^2(t) + E_0^2)$$

Nous envisageons le cas de champs $E(t)$ périodiques et posons $\frac{1}{T_f} = \lambda \overline{E^2(t)}$ (—signifie la valeur moyenne sur une période).

Le système d'équations (III.38) et (III.39) s'écrit formellement sous la forme matricielle suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi(t)) = \mathcal{H}(t) (\phi(t)) \quad (\text{III.40})$$

où $(\phi(t)) = \begin{pmatrix} q(t) \\ \psi(t) \end{pmatrix}$

et $\mathcal{H}(t)$ est la matrice définie par :

$$\mathcal{H}(t) = - \begin{pmatrix} \frac{1}{\tau} & \sigma_H E(t) \\ \frac{E(t)}{\eta} & \frac{1}{T(t)} \end{pmatrix} \quad (\text{III.41})$$

$\mathcal{H}(t)$ est périodique et commute avec l'opérateur d'évolution sur une période P (ou opérateur de translation U) défini par

$$(\phi(t_0 + P)) = U(t_0 + P, t_0) (\phi(t_0)) = (U\phi)(t_0) \quad (\text{III.42})$$

Ces deux opérateurs peuvent être simultanément diagonalisés. On peut alors développer les solutions du système (III.40) (qui forment un espace vectoriel de dimension deux) sur les fonctions propres de l'opérateur U

$$(\phi(t)) = C_1 (W_1(t)) + C_2 (W_2(t))$$

Les fonctions propres (W_i) de l'opérateur de translation U sont de la forme :

$$(W_i) = \begin{pmatrix} a_i(t) \\ b_i(t) \end{pmatrix} e^{s_i \theta}, \quad \lambda_i = e^{s_i \theta}$$

où $a_i(t)$ et $b_i(t)$ sont des fonctions périodiques de période P, λ_1 et λ_2 étant les valeurs propres correspondantes de l'opérateur U.

Le système est instable quand :

$$\Re(s_+) > 0 \quad (\Re = \text{partie réelle de})$$

s_+ est la valeur propre qui possède la plus grande partie réelle.

La stabilité du système est alors déterminée par la connaissance des valeurs propres de l'opérateur de translation U en fonction des paramètres du système ($E(t)$ et E_0). L'opérateur de translation U se calcule à partir de l'hamiltonien $\mathcal{H}(t)$:

$$U(t_0+P, t_0) = \mathcal{C} \left(\exp \left[\int_{t_0}^{t_0+P} \mathcal{H}(t') dt' \right] \right) \quad (\text{III.44})$$

où $\mathcal{C}$ est le produit chronologique défini par

$$\mathcal{C}(\mathcal{H}(t_1) \mathcal{H}(t_2) \dots \mathcal{H}(t_n)) = \mathcal{H}(t_{\sigma_1}) \mathcal{H}(t_{\sigma_2}) \dots \mathcal{H}(t_{\sigma_n})$$

$$t_{\sigma_1} > t_{\sigma_2} > \dots > t_{\sigma_n}$$

Pour simplifier les discussions suivantes nous appellerons par la suite "positif" ou "négatif", un nématique ayant une anisotropie diélectrique ϵ_a positive ou négative.

3) Nématique "négatif" soumis à un champ électrique sinusoïdal.

Soit $E(t) = E_M \cos(\omega t)$ le champ électrique appliqué. Le calcul de l'opérateur d'évolution U , donné par l'expression (III.44), est difficile. Le seuil d'instabilité, s'il existe, est donné par la condition

$$\Re(s_+) = 0$$

ce qui revient à trouver des solutions périodiques ($f(t)$) du système (III.40).

Nous trouverons que les deux régimes étudiés (conducteur et diélectrique) satisfont, au seuil, à la condition

$$\Im(s_+) = 0 \quad (\Im = \text{partie imaginaire de}) ; \quad (\text{III.45})$$

les solutions du système sont périodiques de période P . Nous n'avons pas établi la généralité de cette condition.

Cette propriété semble toutefois en bon accord avec les observations expérimentales d'instabilités⁽¹³⁾⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾ où les mouvements hydrodynamiques au seuil sont infiniment lents.

D'autre part, pour un nématique soumis à des "signaux carrés", nous montrerons au paragraphe 4 que les valeurs propres sont toujours réelles. Ce cas ne semble pas devoir être extrêmement différent de celui d'un champ sinusoïdal. Par conséquent, nous supposerons que même en dehors des régimes de "conduction" et "diélectrique" la propriété (III.45) reste vraie.

Avant d'étudier en détail les solutions obtenues dans les régimes "de conduction" (a) et "diélectrique" (b), nous donnons l'expression (sans dimension) du système (III.38 et 39) utilisée dans la résolution numérique, sur ordinateur, du problème.

Les équations électrohydrodynamiques s'écrivent alors :

$$\frac{\partial \tilde{q}}{\partial \theta} + \tilde{q} + \zeta^2 \cos(p\theta) \tilde{\psi} = 0 \quad (\text{III.46})$$

$$\frac{1}{e^2} \frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial \theta} + (2\mu^2 + 1 + \cos(2p\theta)) \tilde{\psi} + 2 \cos(p\theta) \tilde{q} = 0 \quad (\text{III.47})$$

où

$$\theta = \frac{t}{\tau}, \quad p = \omega\tau, \quad \zeta^2 = \frac{\sigma_H \tau}{\lambda \eta}$$

$$e^2 = \frac{\lambda E_M^2 \tau}{2}, \quad e_o^2 = \frac{\lambda E_o^2 \tau}{2}, \quad \tilde{q} = \frac{q}{\lambda \eta E_M \psi_o}, \quad \tilde{\psi} = \frac{\psi}{\psi_o} \quad (\text{III.48})$$

$$\mu^2 = \frac{e_o^2}{e^2} = \frac{E_o^2}{E^2}$$

Les solutions $\tilde{q}(\theta)$ et $\tilde{\psi}(\theta)$ qui correspondent au seuil d'instabilité où $\Re(s_+(e, e_0)) = 0$ et $\Im(s_+(e, e_0)) = 0$ doivent être des solutions périodiques, de période $2\pi/p$, du système (III.46) et (III.47).

En développant $\tilde{q}(\theta)$ et $\tilde{\psi}(\theta)$ en séries de Fourier, on trouve après calculs que cela revient à résoudre l'équation

$$\det [\bar{M}(e, e_0)] = 0 \quad (\text{III.49})$$

Les seuls éléments non nuls de la matrice infinie $M(e, e_0)$ sont :

$$\begin{aligned} M_{n,n} &= (e^2 + 2e_0^2 + inp - \frac{\zeta^2 e^2}{2} (\frac{1}{1+i(n+1)p} + \frac{1}{1+i(n-1)p})) \\ M_{n,n+2} &= \frac{c^2}{2} (1 - \frac{\zeta^2}{1+i(n+1)p}) \end{aligned} \quad (\text{III.50})$$

Pour chaque valeur de e_0 , ou du vecteur d'onde des fluctuations, on trouve un champ $e(e_0)$ solution de l'équation (III.49). L'instabilité se produira pour la plus petite valeur $e(e_0)$ du champ.

Le champ seuil sera alors déterminé par les deux équations implicites :

$$\begin{aligned} \det [\bar{M}(e, e_0)] &= 0 \\ G(e, e_0) &= \frac{\partial e}{\partial e_0} = 0 \end{aligned} \quad (\text{III.51})$$

Les solutions numériques ont été calculées en tenant compte de l'hypothèse initiale sur les longueurs d'onde des fluctuations du directeur :

$$\frac{\lambda}{2} \leq d$$

Ceci équivaut à la condition sur e_0^2 ,

$$e_0^2 \geq e_{0m}^2 \quad (\text{III.52})$$

$$\text{où } e_{0m}^2 = e_0^2 \Big|_{k=\frac{\pi}{d}}$$

Par contre nous avons préféré garder, pour les discussions suivantes, le système initial (III.33,39) où les différents paramètres physiques interviennent plus clairement.

a) Basses fréquences et champ faible : Régime de "conduction".

- Dépendance de la courbure $\psi(t)$ en fonction du temps.

Nous nous intéressons à des fréquences $\omega \lesssim \frac{1}{\tau}$ (fréquences inférieures à la fréquence de relaxation diélectrique des charges). Nous montrerons qu'en fait, pour ces fréquences, la valeur du champ seuil est faible et que l'on peut considérer les inégalités suivantes :

$$\begin{aligned} \omega \tau &\lesssim 1 \quad (p \lesssim 1) \\ T_f &\gg \tau \quad (e^2 \ll 1) \\ \omega T_f &\gg 1 \quad \left(\frac{e^2}{p} \ll 1\right) \end{aligned} \quad (\text{III.53})$$

Montrons que, lorsque les inégalités (III.53) sont satisfaites, la courbure ψ (au seuil) est indépendante du temps. L'équation (III.39) que l'on réécrit :

$$T_f \ddot{\psi} + (2\mu^2 + 1 + \cos(2\omega t)) \dot{\psi}(t) = - \frac{2}{\lambda \eta E_M} q(t) \cos(\omega t)$$

peut se mettre sous la forme intégrale

$$\begin{aligned} \psi(t) = & - \frac{2}{\lambda \eta E_M T_f} \exp\left(-\frac{(1+2\mu^2)t}{T_f} - \frac{\sin(2\omega t)}{2\omega T_f}\right) \times \\ & \int_{-\infty}^t dt' q(t') \cos(\omega t') \exp\left(\frac{(1+2\mu^2)t'}{T_f} + \frac{\sin(2\omega t')}{2\omega T_f}\right) \end{aligned} \quad (\text{III.54})$$

Le choix de la borne inférieure de l'intégrale assure que $\psi(t)$ est une fonction périodique de t .

On peut démontrer que :

$\alpha)$ si la borne inférieure est finie, la solution n'est pas périodique :

$\psi(t + \frac{2n\pi}{\omega})$ est une progression géométrique.

$\beta)$ si elle est infinie, $\psi(t)$ admet pour période $\frac{2\pi}{\omega}$, ce qui implique $\mathcal{M}(s_+) = 0$.

Dans la limite $\omega T_f \gg 1$ on peut faire les approximations suivantes :

i) $\exp(\frac{\sin(2\omega t)}{2 T_f}) = 1$ dans l'équation (III.54)

ii) Le terme $\exp((1+2\mu^2) \frac{t}{T_f})$ peut être considéré comme constant pendant une période $\frac{2\pi}{\omega}$.

On peut alors remplacer $q(t) \cos(\omega t)$, dans l'intégrale, par sa valeur moyenne sur une période.

Développons $q(t)$ en série de Fourier :

$$q(t) = \sum_{n=0}^{\infty} q'_n \cos(n\omega t) + q''_n \sin(n\omega t)$$

on a alors :

$$\frac{q(t) \cos(\omega t)}{q(t) \cos(\omega t)} = \frac{1}{2} q'_1$$

Après intégration, on trouve :

$$\psi = - \frac{q'_1}{(2\mu^2 + 1) \lambda \eta E_M} \quad (\text{III.55})$$

Ainsi, dans le régime de conduction, la courbure ψ ne dépend pas du temps : l'alignement moléculaire a un temps de réponse, T_f , long et ne suit pas les variations dans le temps du champ $E(t)$.

- Modulation de la charge d'espace et condition de seuil.

Sachant que la courbure ψ ne dépend pas du temps, l'intégration de l'équation (III.38) se fait aisément et donne :

$$q(t) = - \frac{\sigma_H E_M \psi \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} (\cos(\omega t) + \omega \tau \sin(\omega t)) \quad (\text{III.56})$$

La charge d'espace $q(t)$ oscille à la fréquence ω . Par contre la densité de force électrique qE a une composante ne dépendant pas du temps

$$\frac{q'_1 E_M}{2} .$$

L'instabilité est caractérisée par une oscillation de la charge : le régime est ainsi appelé régime de "conduction".

Le seuil d'instabilité est obtenu à partir des équations (III.55) et (III.56).

q'_1 se calcule à l'aide de (III.56) :

$$q'_1 = - \frac{\sigma_H E_M \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \psi$$

L'équation (III.55) donne alors la condition de seuil :

$$\frac{\zeta^2}{1 + \omega^2 \tau^2} = 2\mu^2 + 1 \quad (\text{III.57})$$

En utilisant la définition de $\mu^2 (\mu^2 = \frac{E_0^2}{E^2})$ on trouve le champ seuil

$$E_M^2 = \frac{2E_0^2 (1 + \omega^2 \tau^2)}{\zeta^2 - (1 + \omega^2 \tau^2)} \quad \text{ou} \quad e^2 = \frac{2e_0^2 (1 + p^2)}{\zeta^2 - (1 + p^2)} \quad (\text{III.58})$$

- Discussion

Montrons comme nous l'avions annoncé au paragraphe 2, que le terme $\rho \dot{V}_Z$ apparaissant dans l'équation (III.25) est bien nul. En effet dans ce régime de conduction, $\dot{\psi} = 0$, ce qui d'après (III.29) entraîne que

$$W = \frac{2 \gamma_1}{(\gamma_1 - \gamma_2)(\gamma_1 + \eta_0)} qE$$

En utilisant la définition (III.27) de W, on obtient

$$\eta' \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = - \frac{\eta_0}{\gamma_1 + \eta_0} q E$$

d'autre part d'après (III.30) on a :

$$\frac{\gamma_2 - \gamma_1}{2 \gamma_1} \frac{\partial \Gamma_{vis}}{\partial x} = - \frac{\gamma_1}{\gamma_1 + \eta_0} q E$$

ce qui donne la relation

$$\frac{\gamma_2 - \gamma_1}{2 \gamma_1} \frac{\partial \Gamma_{vis}}{\partial x} + \eta' \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + qE = 0$$

or, d'après l'éq. (III.25), le membre de gauche de cette équation n'est autre que $\rho \dot{V}_Z$.

Le champ seuil dépend uniquement des deux paramètres τ et ζ^2 caractérisant le nématique. τ , temps de relaxation diélectrique des charges, dépend de la conductivité et de la constante diélectrique du nématique. $\zeta^2 = \frac{\sigma_H \tau}{\lambda \eta}$, paramètre sans dimension, fait intervenir les coefficients de viscosité du nématique.

$$\zeta^2 = \left(1 - \frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} \frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\perp}}\right) \left(1 - \frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_a} \frac{2 \gamma_1^2}{(\gamma_1 - \gamma_2)(\gamma_1 + \eta_0)}\right)$$

η_0 est défini par (III.26).

Pour du M B B A où $\frac{\sigma_{//}}{\sigma_{\perp}} = 1,5$; $\epsilon_{//} = 4,7$; $\epsilon_{\perp} = 5,4$; $\frac{\eta_0}{\gamma_1} \approx 0,3$ (35)(36);
on trouve $\zeta^2 \approx 3,2$.

Le rôle du paramètre

$$\theta_H = -\epsilon_a (\zeta^2 - 1) \quad (\text{III.60})$$

a été mis en évidence par Helfrich⁽⁹⁾ dans le régime en champ continu. θ_H , que nous appellerons désormais "paramètre de Helfrich", jouera un rôle déterminant dans les discussions sur les instabilités dans le cas où ϵ_a est quelconque, que nous présenterons au paragraphe 4.

Notons qu'en dépit de l'approximation ($\omega T_f \gg 1$), l'équation (III.58) donne le seuil exact quand $\omega \rightarrow 0$. Ce seuil en champ continu, E_c^2 , peut être directement obtenu à partir des équations (III.38) et (III.39) :

$$E_c^2 = \frac{E_0^2}{\zeta^2 - 1}$$

L'équation (III.58) conduit à une fréquence de coupure

$$\omega_c = \frac{\sqrt{\zeta^2 - 1}}{\tau}$$

En réalité, nous verrons en (c), en étudiant la solution exacte du système (III.46) et (III.47), qu'il n'en est rien et que ω_c définit uniquement la limite de validité du régime de conduction.

En tout état de cause l'expression (III.58) devient incorrecte quand E_M atteint des valeurs E_{Mc} telles que $1/T_f$ devient de l'ordre de ω .
Soit ω'_c la fréquence correspondante, ω'_c sera voisin de ω_c si $\frac{\lambda E_0^2}{\omega_c} \ll 1$.

Supposons que $H = 0$, $\zeta^2 - 1 \approx 1$ et $k = \frac{\pi}{d}$ (ce qui est le cas dans le régime de conduction), on trouve alors :

$$\frac{\lambda E_0^2}{\omega_c} \approx \frac{\pi^2}{d^2} \frac{K_{33}\tau}{\eta^{**}} \ll 1$$

où

$$\frac{1}{\eta^{**}} = \frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\eta_0}$$

Ainsi la condition d'existence du régime de "conduction" (basse fréquence) est :

$$d \gg d_c$$

$$\text{où } d_c = \pi \left(\frac{K_{33}\tau}{\eta''} \right)^{1/2}.$$

Typiquement pour $K_{33} \approx 10^{-6}$ dynes, $\frac{1}{\tau} \approx 2.10^2 \text{ s}^{-1}$, $\eta'' \approx 10^{-1} \text{ P}$ on trouve $d_c \approx 7 \mu$.

La condition $d \gg d_c$ est bien assurée dans les expériences usuelles, où on utilise des échantillons d'épaisseur supérieure à 30μ .

Notons que cette condition assure, comme le montre la fig. 5, la validité de l'équation (III.58) non seulement dans la région haute fréquence, mais encore dans la région basse fréquence.

En effet pour $\frac{d}{d_c} \ll 1$, on trouve comme fréquences limites :

-à fréquence faible ($\omega \rightarrow 0$)

$$\omega_o = \frac{\omega_c}{(\zeta^2 - 1)^{1/2}} \left(\frac{d}{d_c} \right)^2 ; E_{M_o}^2 = \frac{E_o^2}{\zeta^2 - 1} \left(1 + \frac{\zeta^2}{(\zeta^2 - 1)^3} \left(\frac{d}{d_c} \right)^4 \right)$$

-à fréquence élevée ($\omega \rightarrow \omega_c$)

$$\omega'_c = \omega_c \left(1 - \frac{\zeta^2}{2(\zeta^2 - 1)^{3/2}} \left(\frac{d}{d_c} \right)^2 \right) ; E_{Mc}^2 = E_o^2 (\zeta^2 - 1)^{1/2} \left(\frac{d}{d_c} \right)^2$$

Prenons :

$$\zeta^2 = 3, \frac{1}{\tau} = 200 \text{ s}^{-1}, d = 100\mu, d_c = 7\mu$$

$$\text{on trouve alors } \frac{\omega_o}{2\pi} \approx 0,1 \text{ Hz}, \frac{\omega_c}{2\pi} \approx 50 \text{ Hz}$$

$$\frac{\omega_c - \omega'_c}{2\pi} \approx 0.5 \text{ Hz}$$

Ainsi pour des matériaux ayant une anisotropie diélectrique négative, le régime de "conduction" apparaît dans un domaine de fréquences $(0, \omega_c)$ (Pour des fréquences très faibles d'autres complications interviendraient à cause de l'injection de porteurs par les électrodes). Pour des fréquences $\omega > \omega_c$, nous montrerons en (b), qu'il apparaît un autre régime; le régime "diélectrique" ou "fast turn off" régime (7).

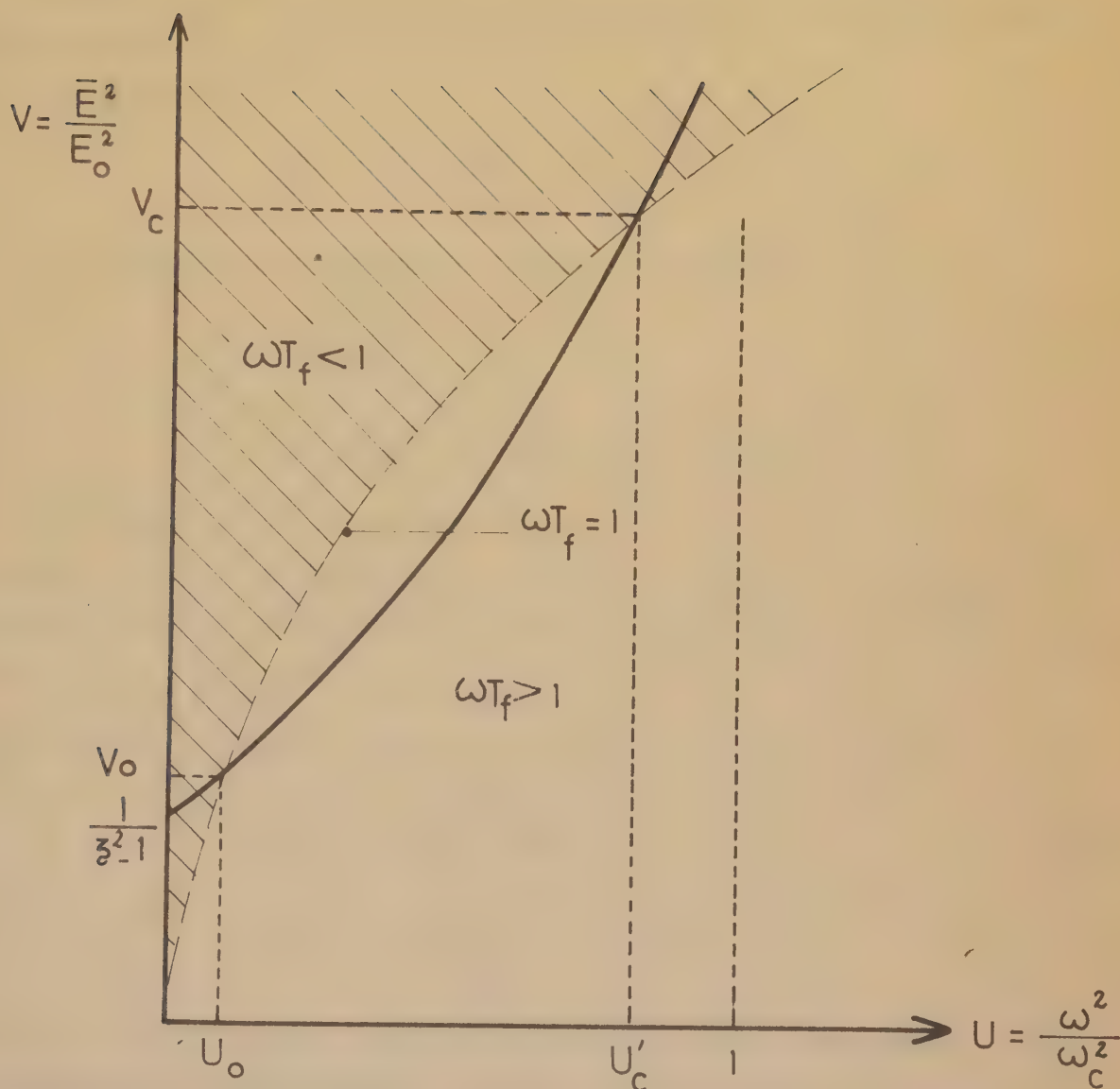


Figure 5

Le carré du champ seuil est tracé (trait plein) en fonction de la fréquence réduite U . La parabole $u = (\xi^2 - 1) \left(\frac{d}{c}\right)^4 v^2$ (représentée en pointillé) correspond à la condition $\omega T_f = 1$. (u_0, v_0) et (u'_c, v_c) sont les points d'intersection des deux courbes. L'hypothèse $\omega T_f > 1$ est valable dans le domaine en fréquence correspondant (ω_0, ω'_c) .

Discutons auparavant la dépendance du champ seuil en fonction

- de l'épaisseur de l'échantillon d

- du champ magnétique H

Rappelons que $E_O^2 = - \frac{4\pi}{\epsilon_a} \frac{\epsilon_{//}}{\epsilon_{\perp}} (\chi_a H^2 + K_{33} k^2)$

Les observations expérimentales et des arguments physiques qualitatifs nous ont conduit à prendre $k \approx \frac{\pi}{d}$.

On obtient alors :

$$E_O^2 = - \frac{4\pi}{\epsilon_a} \frac{\epsilon_{//}}{\epsilon_{\perp}} (\chi_a H^2 + K_{33} \frac{\pi^2}{d^2})$$

ou, si l'on introduit la longueur de cohérence magnétique

$$\xi = \frac{1}{H} \sqrt{\frac{K_{33}}{\chi_a}}$$

$$E_O^2 = - \frac{4\pi}{\epsilon_a} \frac{\epsilon_{//}}{\epsilon_{\perp}} \frac{K_{33} \pi^2}{d^2} \left(1 + \frac{d}{\pi^2 \xi^2}\right)$$

- Champs magnétiques faibles ($\xi \gg d$)

La condition $\xi \gg d$ est réalisée pour des champs de quelques Gauss dans des échantillons de M B B A d'épaisseur $d \approx 100\mu$. Typiquement pour le M B B A, on a : $\chi_a^{(37)} \approx 10^{-7}$ C G S, $K_{33}^{(38)} \approx 10^{-6}$ C G S.

On obtient alors à partir de (III.58) et (III.61) le voltage seuil :

$$\overline{V^2}(\omega) = \frac{V_O^2 (1 + \omega^2 \tau^2)}{\zeta^2 (1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (\text{III.62})$$

où $V_O = \left(- \frac{4\pi}{\epsilon_a} \frac{\epsilon_{//}}{\epsilon_{\perp}} K_{33} \pi^2\right)^{1/2}$. (III.63)

L'expression (III.63) montre que, pour de faibles champs magnétiques, on aura une tension seuil indépendante de l'épaisseur de l'échantillon. Les expériences confirment bien ce point (27)(39).

- Champs magnétiques plus élevés

On peut écrire le champ seuil E sous la forme

$$\overline{E^2} = \overline{E^2}(H=0) \left(1 + \frac{d^2}{\pi^2 \zeta^2}\right)$$

Posons $H_0 = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K_{33}}{\chi_a}}$, $\overline{E^2}$ s'écrit alors :

$$\overline{E^2}(\omega, H) = \overline{E^2}(\omega, 0) \left(1 + \frac{H^2}{H_0^2}\right)$$

pour des champs magnétiques $H \gg H_0$ ($H_0 \approx 10^3$ Gauss pour $d \approx 100\mu$), on trouve un champ seuil indépendant de l'épaisseur de l'échantillon.

Notons que: $\frac{H^2}{H_0^2} \sim d^2$, $\overline{E^2}(\omega, 0) \sim \frac{1}{d^2}$.

Ces résultats sont en bon accord avec les expériences faites à Orsay (13)(28).

b) Régime diélectrique

Quand τ est grand, les charges accumulées par le processus de Carr-Helfrich n'ont plus le temps de relaxer pendant une période du champ électrique : la densité de charge q ne suit plus le champ et devient indépendante du temps. Ceci peut être montré à partir de l'équation (III.38) réécrite sous la forme intégrale :

$$q = -\sigma_H E_M e^{-t/\tau} \int_{-\infty}^t e^{t'/\tau} \psi(t') \cos(\omega t') dt' \quad (\text{III.64})$$

Dans la limite $\omega\tau \gg 1$, $\exp \frac{(t')}{\tau}$ peut être pris comme constant sur une période. On remplace alors $\psi(t') \cos(\omega t')$ par sa valeur moyenne sur une période. En développant $\psi(t)$ en série de Fourier,

$$\psi(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \psi'_n \cos(n\omega t) + \psi''_n \sin(n\omega t)$$

on a :

$$\overline{\psi(t) \cos(\omega t)} = \frac{1}{2} \psi'_1$$

et

$$q = -\frac{\sigma_H E_M \tau}{2} \psi'_1 \quad (\text{III.65})$$

La charge d'espace est bien indépendante du temps. Ce régime n'est donc pas un "régime de conduction".

Dans le régime de conduction la courbure était constante et le terme de force qE avait une composante non oscillante. Les vitesses hydrodynamiques étaient essentiellement indépendantes du temps; on observait un mouvement hydrodynamique du liquide dans toute la masse de l'échantillon (poussières allant d'une électrode à l'autre).

Nous allons montrer que dans le régime diélectrique la courbure dépend du temps. Comme le terme de force qE est sinusoïdal, les vitesses hydrodynamiques sont alors oscillantes. Les effets observés sont localisés à l'intérieur de l'échantillon. Il n'y a pas, dans ce cas, de mouvement hydrodynamique allant d'une électrode à l'autre, ni de cellules de convection.

L'équation (III.38) est intégrée à l'aide de (III.65).

$$\psi(t) = \frac{\zeta^2}{\omega T_f} \psi_1' \exp \left[- (1+2\mu^2) \frac{t}{T_f} - \frac{\sin(2\omega t)}{2\omega T_f} \right] \times \quad (\text{III.66})$$

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\omega t} du \cos u \exp \left[(1+2\mu^2) \frac{u}{\omega T_f} + \frac{\sin(2u)}{2\omega T_f} \right] \\ \text{où} \quad \psi_1' &= \frac{\omega}{\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \psi(t) \cos(\omega t) dt \quad (\text{III.67}) \end{aligned}$$

La compatibilité des équations (III.66) et (III.67) donne la relation :

$$\frac{1}{\zeta^2} = g(X, Y) \quad (\text{III.68})$$

$$\text{où} \quad X = \frac{1}{\omega T_f} = \frac{\lambda E_M}{2\omega} \quad (\text{III.69})$$

$$Y = \frac{\mu^2}{\omega T_f} = \frac{\lambda E_O^2}{2\omega} \quad (\text{III.70})$$

$$g(X, Y) = \frac{X}{\pi} \int_0^{2\pi} du \cos u \exp \left[-(X+2Y) u - \frac{X}{2} \sin(2u) \right] \times \quad (\text{III.71})$$

$$\int_{-\infty}^u du' \cos u' \exp \left[(X+2Y) u' + \frac{X}{2} \sin(2u') \right]$$

Nous montrerons dans l'appendice que $g(X, Y)$ satisfait à l'inégalité suivante :

$$g(X, Y) \leq 1 \quad (\text{III.72})$$

Dans ces conditions l'équation (III.68), qui caractérise le régime diélectrique, ne pourra être satisfaite que pour des matériaux où $\zeta^2 > 1$. Dans le cas qui nous intéresse ici (ϵ_a faiblement négatif) cette condition est réalisée. Nous étudierons ce point en détail dans le paragraphe 5, E_O^2 et Y dépendent du vecteur d'onde k des fluctuations d'orientation du directeur.

Le seuil d'instabilité du système est atteint pour tout couple (X,Y) satisfaisant à l'équation (III.68). Par contre le champ seuil correspond à la plus petite valeur du champ (c'est à dire de X) satisfaisant à cette équation. Il est déterminé, pour une fréquence fixe ω , par les équations implicites :

$$\frac{1}{\zeta^2} = g(X,Y) \quad (\text{III.73})$$

$$\frac{\partial X}{\partial Y} = 0 \Leftrightarrow g'_Y(X,Y) = 0 \quad (\text{III.74})$$

La fonction $g(X,Y)$ est difficilement intégrable. Par contre on peut, d'après des considérations assez générales sur les courbes $g(X,Y) = \text{cte}$, donner l'allure des courbes $\overline{E^2}(\omega)$ et $E_O^2(\omega)$ au seuil.

$g(X,Y)$ est une fonction continue de X et Y. Réécrivons les équations (III.39) et (III.67) sous la forme :

$$\psi''(u) + 2\psi(u)(Y + X \cos^2 u) - \zeta^2 X \psi_1' \cos u = 0 \quad (\text{III.75})$$

$$\psi_1' = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \psi(u) \cos u \, du \quad (\text{III.76})$$

où $u = \omega t$ et $\psi'(u) = \frac{\partial \psi}{\partial u}$

i) quand $X \rightarrow 0$, pour Y fini, $g(X,Y) \rightarrow 0^*$

on a $g(X,Y) - \frac{1}{\zeta^2} < 0$

* On remarque en développant $g(X,Y)$ au premier ordre en X :

$$g(X,Y) = X \left(Y + \frac{1}{4Y} \right)$$

$$\lim_{X \rightarrow 0} \psi(u) = \left(\frac{2Y \cos u + \sin u}{4Y^2 + 1} \right) \psi_1',$$

que le minimum $g_Y' = 0$ est obtenu pour $Y = \frac{1}{2}$

$\left(\frac{\lambda E_O^2}{\omega} = 1 \right)$ soit $\omega T_O = 1$, et que cette limite est indépendante de X, dans la limite $X \rightarrow 0$.

La condition de seuil, $\omega T_O = 1$, ne dépend alors que de la partie constante (élastique et magnétique) du temps de relaxation.

On obtient alors :

$$\psi(u) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\cos \left(u - \frac{\pi}{4} \right) \right) \psi_1', \text{ il y a un déphasage de } \frac{\pi}{4} \text{ entre}$$

le champ électrique et la courbure. La condition $X \rightarrow 0$ serait réalisée pour des échantillons où ζ^2 est grand (figure 6).

ii) quand $X \rightarrow \infty$, pour Y fini, $g(X, Y) \rightarrow 1$ et pour $\zeta^2 > 1$, on a

$$g(X, Y) - \frac{1}{\zeta^2} > 0$$

iii) Pour X ou Y négatif, l'intégrale dans l'équation (III.71) diverge.

Ainsi pour toute valeur de ζ^2 ($\zeta^2 > 1$) on peut trouver des solutions de l'équation

$$g(X, Y) = \frac{1}{\zeta^2}$$

et la courbe définie par cette équation est située dans le quadrant $(X, Y) > 0$. Il existe alors une valeur de Y donnant un X minimum.

Soient X_m et Y_m les valeurs de X et Y qui donnent le minimum absolu de X sur cette courbe. X_m et Y_m correspondent aux conditions de seuil et dépendent uniquement du paramètre ζ^2 caractéristique du matériau. Ceci conduit aux deux relations $\alpha)$ et $\beta)$ pour le champ seuil et le vecteur d'onde au seuil.

$\alpha)$ Champ seuil

La valeur du minimum X_m définit la variation du champ seuil en fonction de la fréquence :

$$\frac{E_M^2}{2} = \overline{E^2}(t) = \frac{X_m(\zeta^2)}{\lambda} \omega \quad (\text{III.77})$$

$\overline{E^2}(t)$ apparait comme une fonction croissante de la fréquence. L'équation (III.77) résulte d'une forme asymptotique obtenue pour ω grand. Les calculs sur le régime de transition (c) montreront que la forme correcte est :

$$\overline{E^2} = \text{cte} + \frac{\omega X_m}{\lambda}$$

on peut, à priori, trouver ce résultat en tenant compte du fait que X_m ne dépend pas uniquement de ζ^2 mais aussi de $\omega\tau$.

Développons X_m en puissances de $\frac{1}{\omega\tau}$ (pour $\omega\tau \gg 1$).

$$X_m(\zeta^2, \frac{1}{\omega\tau}) = X_m^0(\zeta^2) + \frac{1}{\omega\tau} X_m^1(\zeta^2) + O(\frac{1}{\omega^2\tau^2}) \quad (\text{III.78})$$

On trouve alors :

$$\overline{E^2}(t) = \frac{1}{\lambda} \left[\frac{1}{\tau} X_m^1(\zeta^2) + \omega X_m^0(\zeta^2) \right] \quad (\text{III.79})$$

Finalement en utilisant la définition (III.28) du paramètre λ on obtient :

$$\overline{E^2}(t) = \frac{\epsilon//4\pi}{\epsilon_{\perp} - \epsilon_a} \eta_F (\omega X_m^O(\zeta^2) + X_m'(\zeta^2))$$

Cette équation définit un champ seuil, indépendant de l'épaisseur de l'échantillon ($\overline{E^2}$ ne dépend pas de Y , donc de k).

Ainsi pour des fréquences $\omega > \omega_c$ (régime diélectrique) il existe un champ seuil indépendant de l'épaisseur de l'échantillon. Ce résultat est différent du régime de conduction, $\omega < \omega_c$, où on obtenait un voltage seuil indépendant de l'épaisseur de l'échantillon. Les observations expérimentales confirment ce point (13)

8) Périodicité spatiale de l'orientation moléculaire au seuil

La valeur du minimum Y_m définit la variation de E_O^2 au seuil en fonction de la fréquence.

$$E_O^2 = \frac{2\omega}{\lambda} Y_m(\zeta^2, \frac{1}{\omega\tau})$$

Développons $Y_m(\zeta^2, \frac{1}{\omega\tau})$ en puissances de $1/\omega\tau$:

$$Y_m(\zeta^2, \frac{1}{\omega\tau}) = Y_m^O(\zeta^2) + \frac{1}{\omega\tau} Y_m'(\zeta^2) + O(\frac{1}{\omega^2\tau^2}) \quad (III.81)$$

On trouve ainsi :

$$E_O^2 = \frac{2}{\lambda} \left[\omega Y_m^O(\zeta^2) + \frac{1}{\tau} Y_m'(\zeta^2) \right] \quad (III.82)$$

Rappelons que $\lambda E_O^2 = \frac{1}{\eta_F} (\chi_a H^2 + K_{33} k^2)$

On obtient alors :

$$\chi_a H^2 + K_{33} k^2 = 2 \eta_F \left[\omega Y_m^O(\zeta^2) + \frac{1}{\tau} (Y_m'(\zeta^2)) \right] \quad (III.83)$$

L'équation (III.83) montre que, au seuil,

i) Pour H fixé, k^2 est une fonction linéaire de ω .

ii) Pour ω fixé, la quantité $(\chi_a H^2 + K_{33} k^2)$ reste constante.

Nous montrerons qu'en fait ceci n'est vrai, et confirmé par les expériences (13), que pour de petites valeurs de k où les courants de diffusion sont négligeables. Afin de comparer la théorie aux expériences nous avons tracé numériquement la fonction $g(X, Y)$ pour différentes valeurs de ζ^2 ($1 < \zeta^2 < 20$).

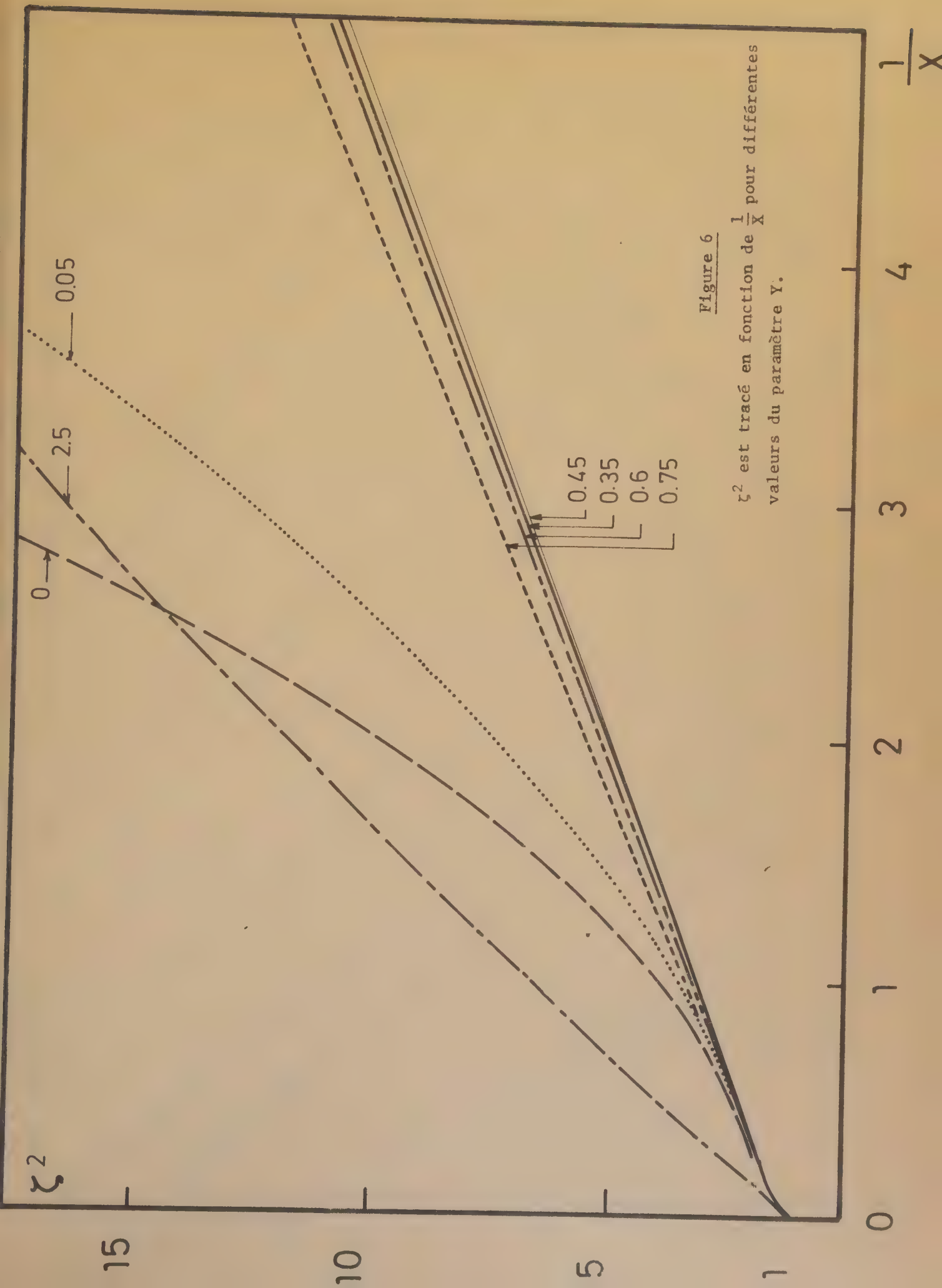
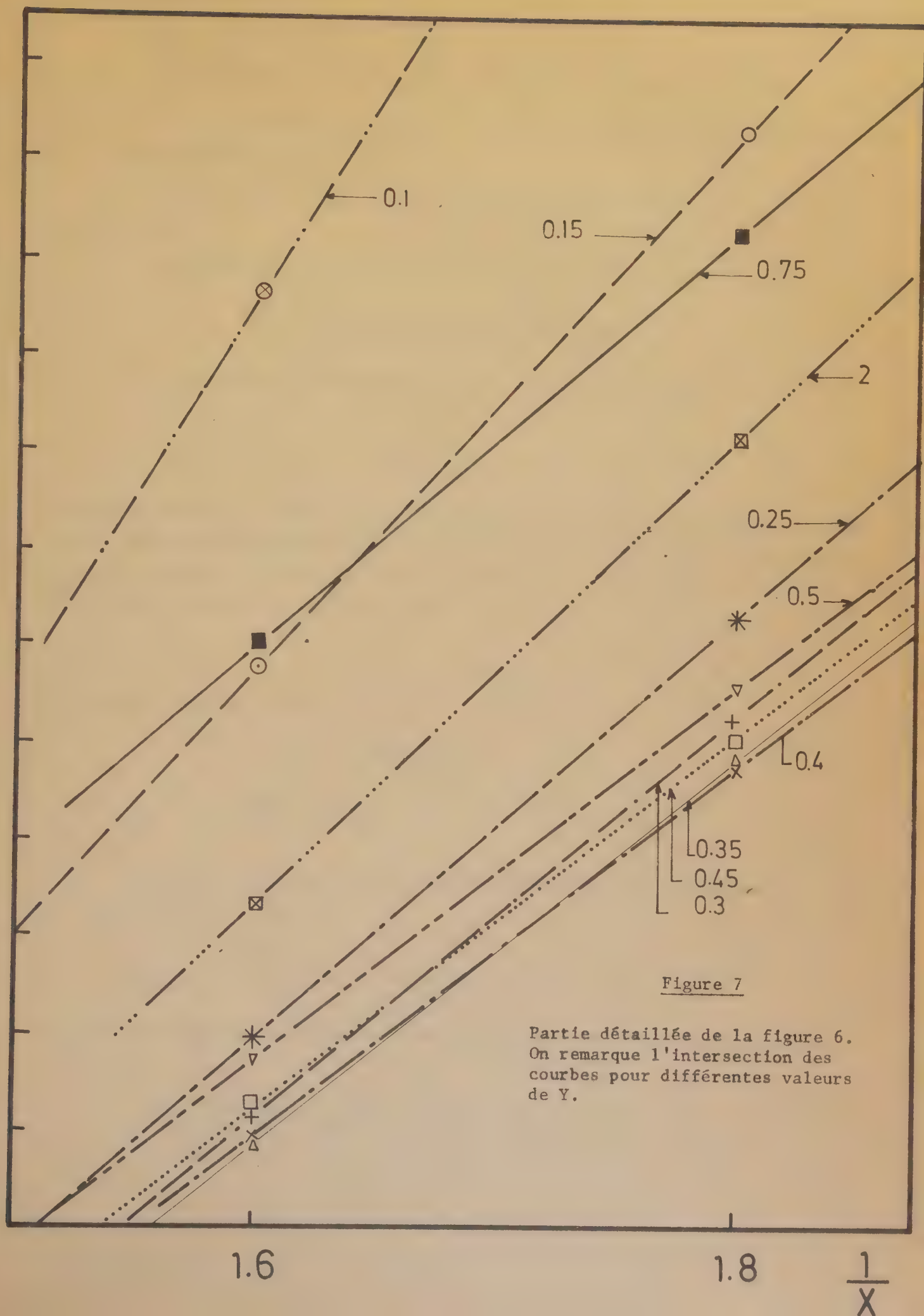


Figure 6

ζ^2 est tracé en fonction de $\frac{1}{X}$ pour différentes valeurs du paramètre Y .



Sur les figures 6 et 7 $\frac{1}{g(X,Y)}$ est tracé en fonction de $\frac{1}{X}$ pour

$X > 5$ et $Y < 2.5$. Un calcul plus précis a été fait pour des valeurs de ζ^2 correspondant à des conditions expérimentales.

On trouve $X_m^0 = 1.04$, $Y_m^0 = 0.31$ pour $\zeta^2 = 3.05$ et $X_m^0 = 0.58$, $Y_m^0 = 0.37$ pour $\zeta^2 = 4.5$.

Rappelons que le temps d'amortissement de la courbure T s'écrit

$$\frac{1}{T} = \lambda (E^2(t) + E_0^2) = \lambda E^2(t) + \frac{1}{T_0}$$

où $\frac{1}{T_0}$ est la partie de $\frac{1}{T}$ ne dépendant pas du temps. La variable Y s'écrit :

$$Y = \frac{1}{2\omega T_0}$$

Appliquons en plus du champ $E(t)$, un deuxième champ $E'(t)$ à une fréquence beaucoup plus grande que celle de $E(t)$. Dans ces conditions le champ $E'(t)$ joue un rôle stabilisant analogue au champ magnétique. En effet, si la fréquence du champ E' est bien supérieure à celle de E , on peut écrire :

$$\frac{1}{T} = \lambda (E^2(t) + \overline{E'^2} + E_0^2)$$

et définir un nouveau temps T_0 par :

$$\frac{1}{T_0} = \lambda (\overline{E'^2} + E_0^2)$$

ce qui donne $Y = \frac{\lambda (\overline{E'^2} + E_0^2)}{2\omega}$

Les discussions précédentes restent valables et on peut écrire une équation analogue à (III.82)

$$\frac{\lambda (\overline{E'^2} + E_0^2)}{2\omega} = \left[Y_m^0(\zeta^2) + \frac{1}{\omega\tau} Y_m'(\zeta^2) \right]$$

Soit en utilisant les définitions de λ et E_0^2 , et pour un champ magnétique H nul :

$$\left(-\frac{\epsilon_a}{4\pi} \frac{\epsilon_1}{\epsilon_1} \overline{E'^2} + K_{33} k^2 \right) = 2\eta_F \left(\omega Y_m^0(\zeta^2) + \frac{1}{\tau} Y_m'(\zeta^2) \right) \quad (\text{III.84})$$

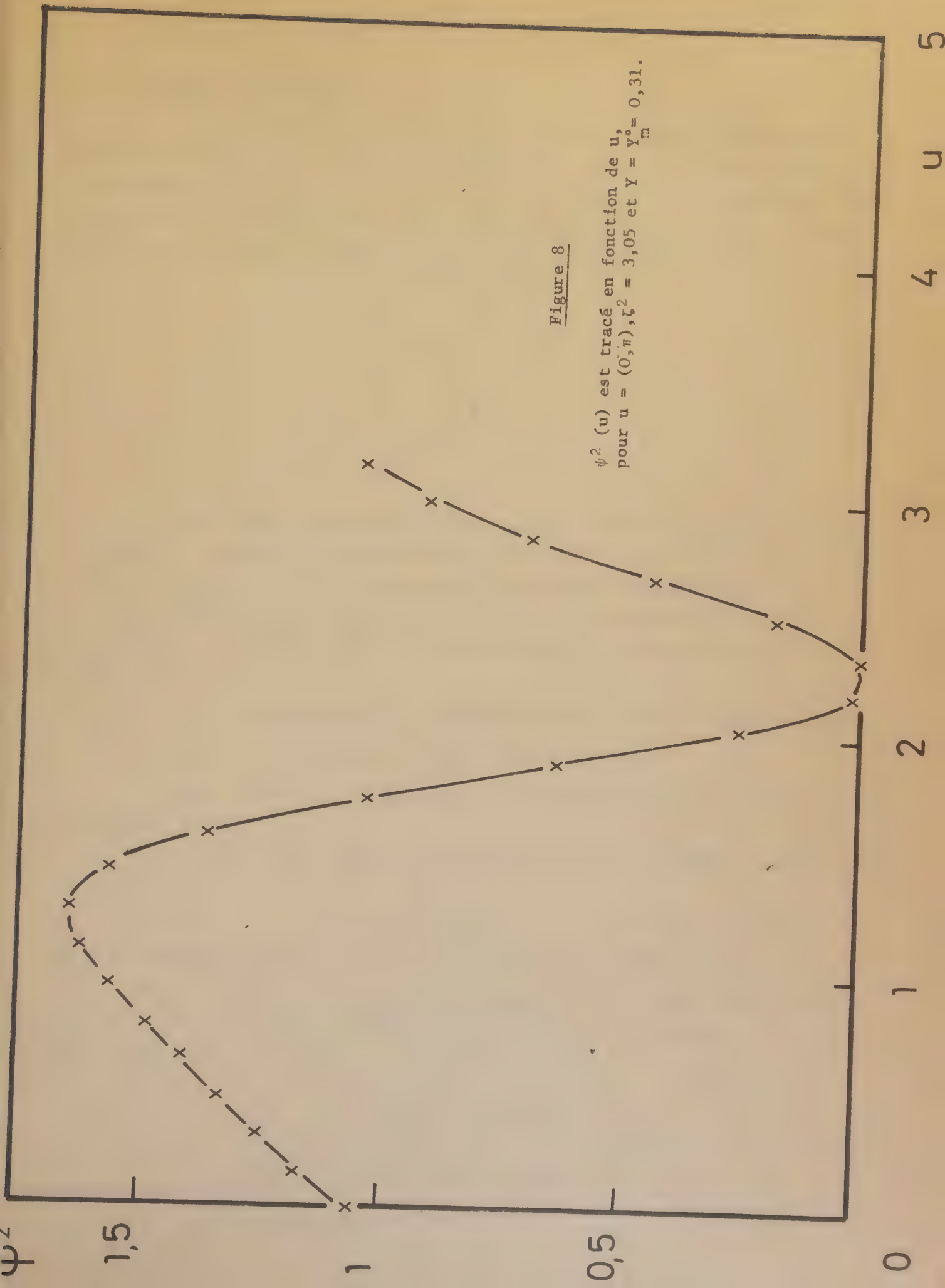
ce qui donne la relation, à fréquence fixe,

$$-\frac{\epsilon_a}{4\pi} \frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{//}} \overline{E^2} + K_{33} k^2 = \text{cte}$$

vérifiée expérimentalement à Orsay, qui permet de déduire la valeur de la constante élastique K_{33} ⁽¹²⁾.

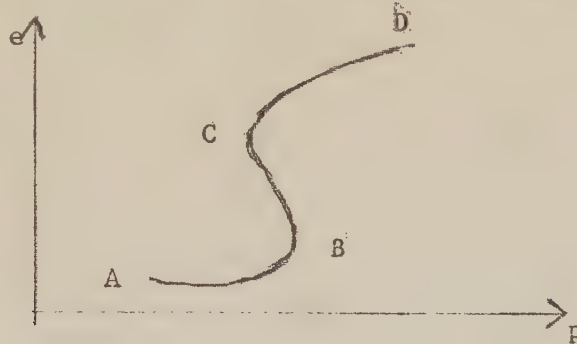
Notons enfin que, dans ce régime où la charge d'espace est indépendante du temps, la courbure (et par conséquent l'orientation moléculaire) a une oscillation dans le temps compliquée, de période $\frac{2\pi}{\omega}$. Nous indiquons sur la figure 8, la forme de $(\psi(t))^2$. Le tenseur diélectrique local oscille de la même façon.

Il existe un bon accord entre les prévisions théoriques (équations (III.79) et (III.83)) et les résultats expérimentaux pour des fréquences faibles ⁽¹³⁾. Par contre, pour des fréquences plus élevées, on observe un comportement tout à fait différent de celui prévu. Le désaccord se produit quand le vecteur d'onde devient suffisamment grand pour que l'on ne puisse plus négliger les courants de diffusion. Nous étudierons au paragraphe (d) comment les courants de diffusion modifient le seuil et la périodicité spatiale des phénomènes observés. Auparavant, nous allons déterminer la transition entre le régime de conduction et le régime diélectrique où ces courants de diffusion n'interviennent pas.



c) Régime de transition.

La nature des instabilités hydrodynamiques est très différente dans les régimes de "conduction" ($\omega \sim \frac{1}{\tau}$) et "diélectrique" ($\omega \gg \frac{1}{\tau}$). Ceci laisse prévoir pour des fréquences ω voisines de $\frac{1}{\tau}$ une transition présentant des analogies avec une transition de "première espèce". Nous avons donc cherché à priori pour la limite des domaines de stabilité une courbe en S comme celle indiquée ci-dessous :



Pour étudier cette transition nous avons négligé les termes de courant de diffusion et résolu le système (III.49) et (III.51) qui n'en tient pas compte. Nous justifierons ce point ultérieurement. Notons par comparaison avec les cas (a) et (b) que la résolution du système (III.49) et (III.51) donne une solution exacte du problème. Ce problème a été résolu numériquement sur ordinateur avec les conditions :

$e(e_0)$: minimum pour les régimes basse (AB) et haute fréquence (CD)

$e(e_0)$: maximum pour le régime de transition (BC)

Notons que cette dernière condition résulte de l'hypothèse d'une courbe en forme de S.

Les résolutions numériques ont été faites avec la condition supplémentaire:

$$e_o^2 \geq e_{om}^2 \quad (\text{III } 85)$$

déjà introduite pour tenir compte du caractère fini de l'échantillon.

On retrouve, pour le régime "diélectrique", une partie haute fréquence ($p > 1$) où e^2 et e_o^2 sont des fonctions linéaires de la fréquence.

Plus exactement on a :

$$\frac{e^2}{p} = 1,04 + \frac{0,8}{p}$$

$$\frac{e_o^2}{p} = 0,3 + \frac{0,42}{p}$$

Notons que les valeurs obtenues pour les pentes des droites $e^2(p)$, $e_o^2(p)$ sont en très bon accord avec celles obtenues en b).

Pour le régime de conduction et le régime de transition la condition (III.85) impose qu'au seuil $e_o^2 = e_{om}^2$. On obtient alors une tension seuil ($e_{om}^2 \sim \frac{1}{d^2}$). Notons qu'au voisinage de la transition, $\frac{k^2}{q_D^2} \approx 10^{-5}$ pour le régime de transition, et $\frac{k^2}{q_D^2} < \frac{1}{50}$ ($e_o^2 < 0,3$) pour le régime diélectrique. Ceci justifie l'hypothèse

initiale où nous négligeons les courants de diffusion.

Les résultats obtenus montrent sur la figure 9 que le régime de "conduction" est valable jusqu'à des fréquences réduites $p_2 = 1,42$. Ceci est en accord avec les résultats décrits en (a) où on trouvait une fréquence de coupure ω_c correspondant à $p_c = 1.42$ ($p_c^2 = \epsilon^2 - 1$).

Comme on s'y attendait, la courbe donnant le champ seuil en fonction de la fréquence a une forme en S. Dans l'intervalle $p_1 < p < p_2$, les deux types d'instabilités (de conduction et diélectrique) peuvent être observés.

L'intervalle critique $\Delta p = p_2 - p_1$ correspond à une largeur en fréquence $\Delta \nu = 4$ Hz pour des échantillons où $\tau \approx 5.10^{-3}$ s.

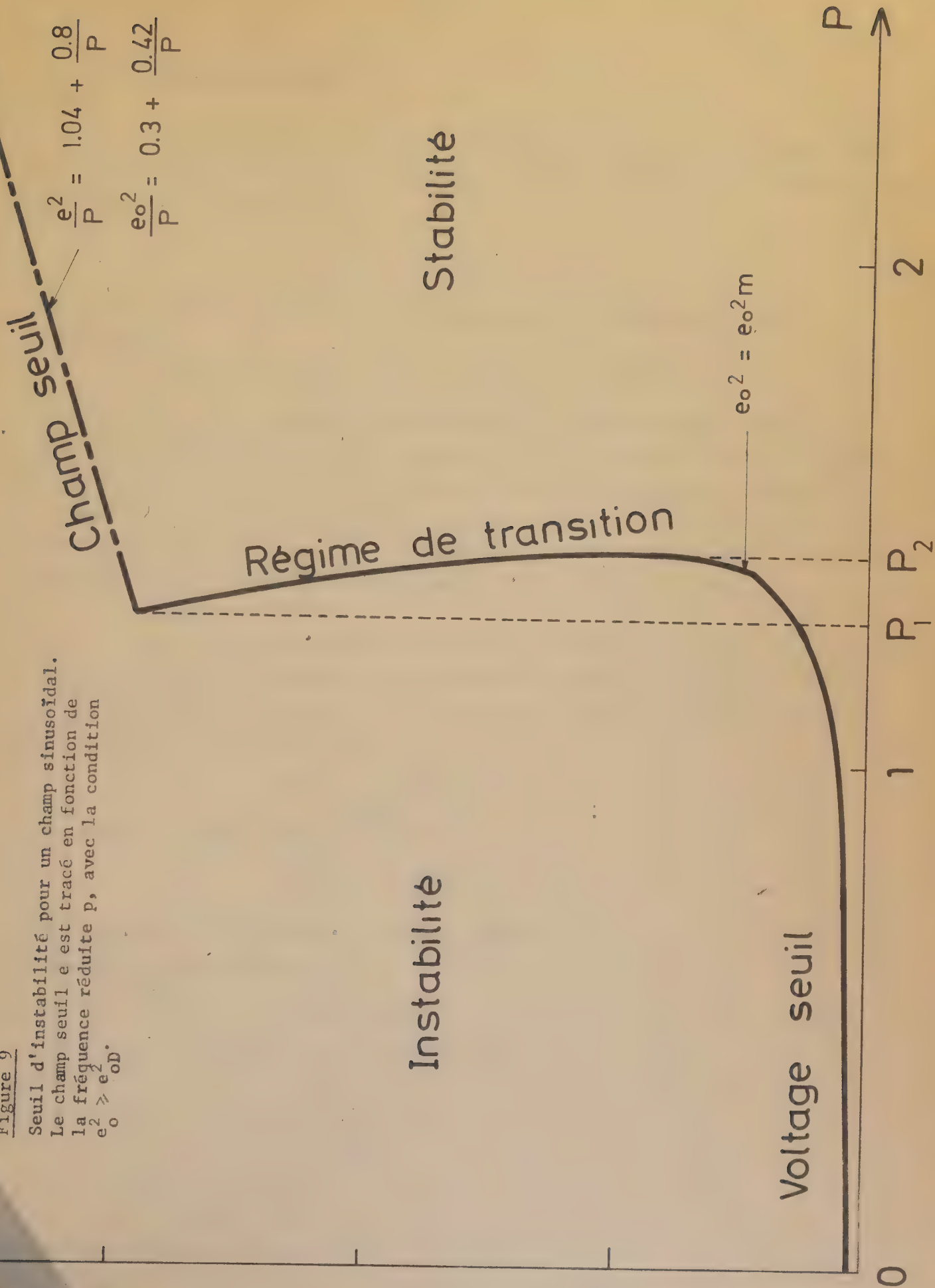
Dans cette région :

- en augmentant l'amplitude du champ électrique, à fréquence fixe, on obtient le seuil caractéristique du régime de conduction.

Par contre si on démarre à fréquence élevée avec un champ électrique d'amplitude convenable, on peut obtenir un état (métastable) non perturbé. Ensuite, une élévation ou un abaissement, à fréquence fixe, de la tension appliquée devrait produire des instabilités hydrodynamiques. Notons que l'on peut élargir l'intervalle critique $\Delta \nu$ en dopant des échantillons avec des impuretés ioniques ($\Delta \nu$ étant proportionnel à la conductivité).

Figure 9

Seuil d'instabilité pour un champ sinusoïdal.
Le champ seuil e est tracé en fonction de
la fréquence réduite p , avec la condition
 $e_0^2 \geq e_{OD}^2$.



d) Courants de diffusion

Nous allons montrer que l'introduction des courants de diffusion modifie l'équation de relaxation des charges et qu'il apparaît alors un nouveau temps de relaxation τ' défini par :

$$\frac{1}{\tau'} = \frac{1}{\tau} \left(1 + \frac{k^2}{q_D^2} \right)$$

où q_D^2 est le vecteur d'onde de Debye (typiquement de l'ordre de 10^9 cm^{-2} dans du MBBA).

Dans ces conditions, dans le régime de conduction, où $k \approx \frac{\pi}{d}$, $\frac{k^2}{q_D^2} \ll 1$, $\tau' \approx \tau$, ces courants n'interviennent pas. Dans le régime diélectrique, nous avons trouvé une dépendance linéaire du carré du vecteur d'onde en fonction de la fréquence. Ainsi, quand la fréquence augmente, il apparaît un moment où ces courants de diffusion interviennent. Ceci se passe quand le vecteur d'onde k atteint des valeurs telles que l'inégalité, $\frac{k^2}{q_D^2} \ll 1$, ne soit plus vérifiée. Nous verrons que ceci entraîne une modification de la condition de seuil.

- Condition de seuil

Les équations hydrodynamiques écrites dans le paragraphe 2 restent valables. Par contre, l'équation de conservation des charges (III.18) est modifiée. Soient q_i la contribution de l'ion i à la charge d'espace q et $\bar{D}_i$ le tenseur de diffusion de cet ion défini par :

$$\bar{D}_i \vec{A} = D_{i\perp} \vec{A} + D_{ia} \vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{A})$$

Le courant électrique total $\vec{J}'$ s'écrit

$$\vec{J}' = \vec{J} - \sum_i \bar{D}_i \cdot \vec{\nabla} q_i$$

où le courant $\vec{J} = \sigma \vec{E}$ est défini dans le chapitre III.

L'équation des charges devient :

$$q + \frac{q}{\tau} - \sum_i D_{i//} \frac{\partial^2 q_i}{\partial x^2} + \sigma_H E \psi = 0 \quad (\text{III.86})$$

Définissons la constante de diffusion moyenne

$$D = \frac{\sum_i D_{i//} q_i}{\sum_i q_i}$$

et le vecteur d'onde de Debye q_D par :

$$q_D^2 = \frac{1}{\tau D}$$

L'équation (III.86) devient :

$$\ddot{q} + \frac{q}{\tau'} + \sigma_H E \psi = 0$$

où

$$\frac{1}{\tau'} = \frac{1}{\tau} \left(1 + \frac{k^2}{q_D^2} \right)$$

On retrouve une équation analogue à (III.38) où le temps de relaxation des charges τ' est modifié.

Dans le régime diélectrique, τ intervient par l'intermédiaire de ζ^2 . Il suffit donc, pour tenir compte des courants de diffusion, de remplacer, dans (III.68), $\frac{1}{\zeta^2}$ par $\frac{1}{\zeta^2} \left(1 + \frac{k^2}{q_D^2} \right)$.

Les résultats du paragraphe b) sont valables tant que $\frac{k^2}{q_D^2} \ll 1$. Dans du M B B A où $D \approx 10^{-7}$ CGS, on a $\frac{1}{\tau} \approx 2 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ et $q_D^2 \approx 2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$.

Le terme $\frac{k^2}{q_D^2}$ peut être exprimé en fonction de la variable Y définie par l'équation (III.70).

Soit :

$$\frac{k^2}{q_D^2} = ApY \text{ où } A = \frac{2D\eta_F}{K_{33}} \text{ et } p = \omega\tau \quad (\text{III.87})$$

Le champ seuil est alors défini par les équations, implicites, valables pour p grand :

$$\frac{1}{\zeta^2} (1 + ApY) = g(X, Y) \quad (\text{III.88})$$

$$\frac{1}{\zeta^2} Ap = g'_Y(X, Y) \quad (\text{III.89})$$

- Considérations qualitatives

Les équations (III.88, 89) définissant le seuil d'instabilité peuvent être étudiées dans deux limites :

$$\alpha) p = \omega\tau \gg 1$$

Il est commode alors d'introduire de nouvelles variables :

$$X'' = A_p X \sim E_M^2$$

$$Y'' = A_p Y \sim k^2$$

$$W = A_p \sim \omega$$

Le système (III.88-89) s'écrit alors :

$$\frac{1}{\zeta^2}(1 + Y'') = G(X'', Y'', W)$$

$$\frac{1}{\zeta^2} = G'_{Y''}(X'', Y'', W)$$

Ces équations définissent deux surfaces dont l'intersection peut être décrite en utilisant W comme coordonnée paramétrique :

$$X''_m = f(W)$$

$$Y''_m = g(W)$$

On est ainsi tenté de conclure que les courbes $E_M^2(\omega)$ et $k^2(\omega)$ (au seuil) sont des courbes universelles en coordonnées réduites (X'', Y'', W) . Nous allons montrer maintenant qu'il n'en est rien et que, si, pour W grand, les courbes $X''(W)$ et $Y''(W)$ correspondant à des valeurs différentes de A sont pratiquement identiques, il n'en est rien pour W petit.

$$\beta) p \rightarrow 0$$

Dans la limite $p \rightarrow 0$, nous savons que les courants de diffusion sont négligeables. On est ramené au cas du régime diélectrique. Or, nous avons vu, lors de l'étude de ce régime que, pour obtenir les limites correctes de E_M^2 et k^2 pour $\omega \rightarrow 0$, il fallait, dans X_M , prendre le terme du 1er ordre en $\frac{1}{p}$:

$$X_M(\zeta^2) = X_M^0(\zeta^2) + \frac{1}{p} X'_m(\zeta^2)$$

$$Y_M(\zeta^2) = Y_M^0(\zeta^2) + \frac{1}{p} Y'_m(\zeta^2)$$

Nous savons également, par l'étude du régime de transition, que k^2 et E_M^2 ne divergent pas pour $\omega \rightarrow 0$. $X'_m(\zeta^2)$ et $Y'_m(\zeta^2)$ restent donc finis quand $\omega \rightarrow 0$.

On obtient donc, pour $W \rightarrow 0$:

$$X''_M(\zeta^2) = \frac{A}{W} W X'_m(\zeta^2) + W(X_M^0(\zeta^2) + \bar{X}_M(\zeta^2))$$

$$Y''_M(\zeta^2) = \frac{A}{W} W Y'_m(\zeta^2) + W(Y_M^0(\zeta^2) + \bar{Y}_M(\zeta^2))$$

où $\overline{X}_M(\zeta^2)$ et $\overline{Y}_M(\zeta^2)$ sont les corrections dues aux courants de diffusion. Pour ζ^2 fixe, la limite de $X''(W)$ et $Y''(W)$ pour $W \rightarrow 0$ est donc proportionnelle à A .

Finalement on peut résumer cette discussion en écrivant de façon plus générale

$$X''(W) = f_1(W) + \frac{A}{W} f_2(W)$$

$$Y''(W) = g_1(W) + \frac{A}{W} g_2(W)$$

où les fonctions f et g tendent vers zéro quand $W \rightarrow 0$. f_2 et g_2 ne sont autres, en première approximation, que $W X_M^1(\zeta^2)$ et $W Y_m^1(\zeta^2)$. On obtient alors :

$$X''(W) - X''(0) = f_1(W)$$

$$Y''(W) - Y''(0) = f_2(W)$$

ce qui représente un nouveau système de courbes universelles. En fait, X_M^1 et Y_M^1 dépendent légèrement de W , ce qui a pour effet de décaler légèrement les maxima. Ces courbes "universelles" sont néanmoins un guide précieux pour les expérimentateurs.

- Résolution numérique

Pour les résolutions numériques, nous avons utilisé les équations (III.49)(III.50) définissant le champ seuil exactement (et non plus les équations III.89 et III.88 résultant d'une forme asymptotique).

Le champ seuil est donc défini par les équations implicites :

$$\det [B(e, e_0, A)] = 0$$

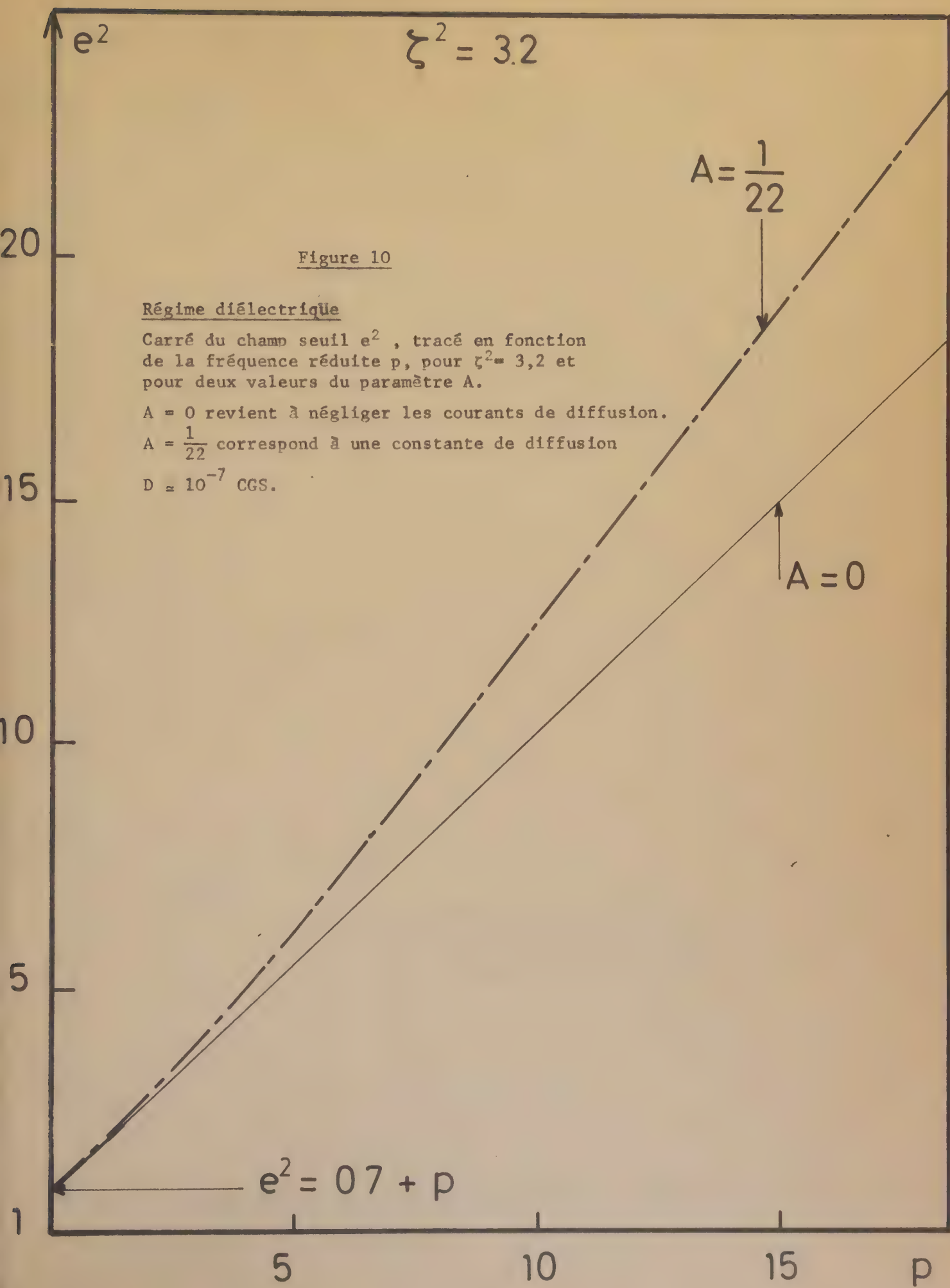
$$G(e, e_0, A) = \frac{\partial e}{\partial e_0} = 0$$

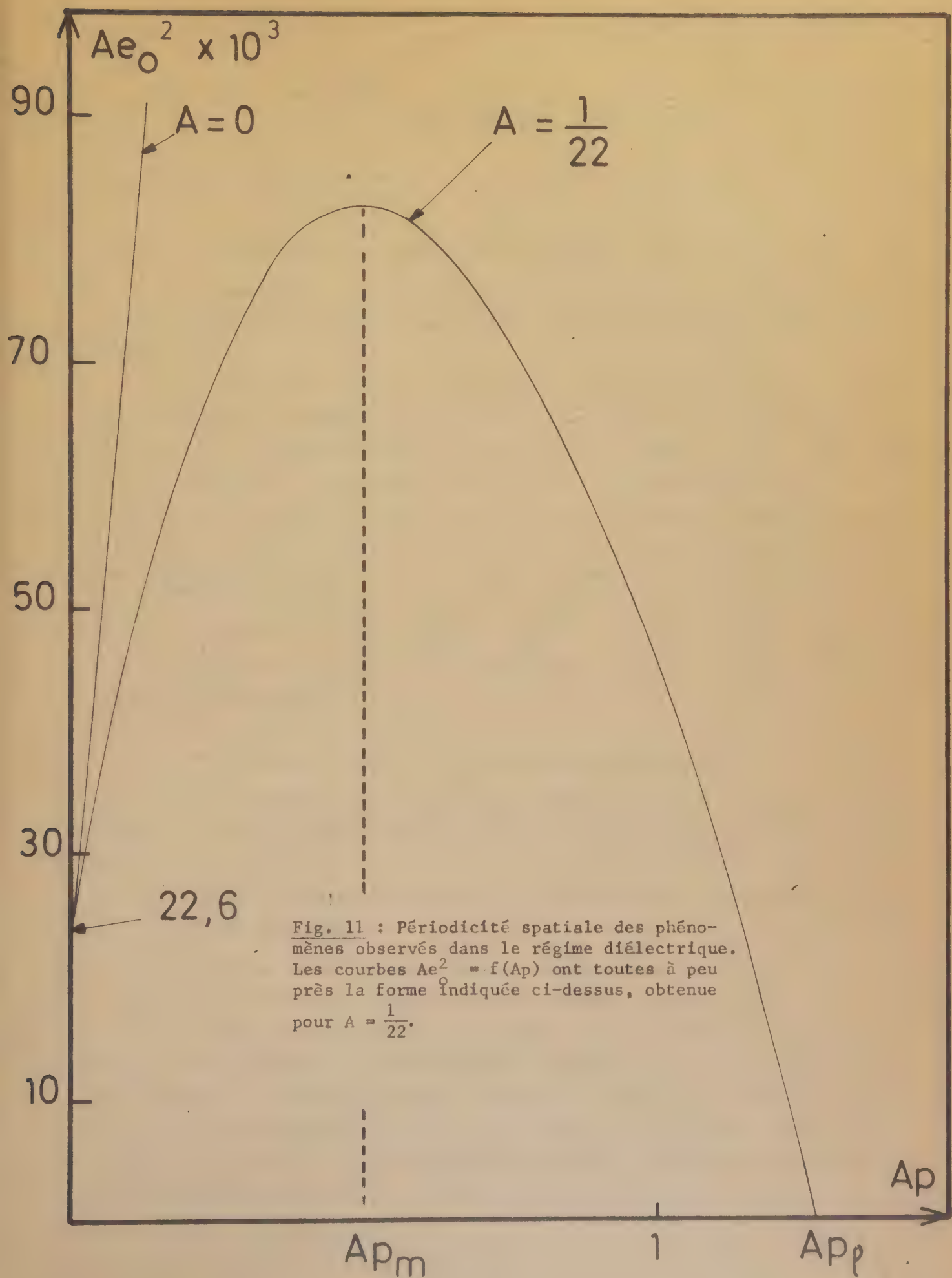
e et e_0 , variables sans dimension, définies dans l'équation (III.48), s'écrivent en fonction de X'' et Y'' .

$$X'' = A e^2$$

$$Y'' = A e_0^2$$

où la matrice $B(e, e_0, A)$ tient compte des courants de diffusion. Les seuls éléments non nuls de cette matrice infinie sont :





$$B_{n,n} = e^2 + 2e_o^2 + inp - \frac{\zeta^2 e^2}{2} \left(\frac{1}{1+Ae_o^2+i(n+1)p} + \frac{1}{1+Ae_o^2+i(n-1)p} \right)$$

$$B_{n,n+2} = \frac{e^2}{2} \left(1 - \frac{\zeta^2}{1+Ae_o^2+i(n+1)p} \right)$$

- Dépendance du champ seuil en fonction de la fréquence

Comme dans le paragraphe (c), nous utilisons les variables e^2 et p afin de tracer des courbes indépendantes du temps de relaxation diélectrique des charges.

Nous avons tracé sur la figure 10 le carré du champ seuil e^2 en fonction de la fréquence réduite p , pour $\zeta^2 = 3,2$ et deux valeurs du paramètre A ($A = 0$ et $A = \frac{1}{22}$ correspondant à du M B B A où on suppose $D = 10^{-7}$ CGS). Comme on s'y attendait, le champ seuil pour $A \neq 0$ est plus élevé que celui pour $A = 0$. En effet, en l'absence de courants de diffusion, le vecteur d'onde des fluctuations était tel que le champ, e , soit minimum. La présence de courants de diffusion empêche cette optimisation, la valeur du champ seuil devient alors plus grande. On retrouve bien pour p petit un champ seuil e^2 indépendant de A . Pour p grand, ($p > 5$), la courbe $e(p)$ est linéaire (pente = 1,32 pour $\zeta^2 = 3,2$). Ceci est en très bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus par Galerne⁽⁴²⁾ où il trouve une pente égale à 1,4.

- Périodicité spatiale de l'orientation moléculaire

Les courbes $A(e_o^2 - e_{op}^2)$, ($Ae_{op}^2 = Y''(0)$), tracées en fonction de Ap , ont toutes à peu près la même forme (avec bien sûr les restrictions faites précédemment).

Nous indiquons sur la figure 11 la forme de ces courbes pour $A = \frac{1}{22}$ ($D \approx 10^{-7}$ CGS). On remarque :

- i) un maximum de Ae_o^2 (donc de k) pour une fréquence Ap_m finie.
- ii) que la courbe Ae_o^2 s'annule pour une fréquence Ap_1 finie.

On peut se convaincre de ce dernier point en étudiant la surface $g(X,Y)$ et en interprétant géométriquement la condition de seuil donnée par les deux équations (III.88) et (III.89). Toutefois, l'explication physique de ce fait ($k = 0$, pour une fréquence ω finie) ne nous paraît pas claire et semble être un artefact lié au modèle de milieu infini dans lequel on néglige les déformations en "éventail".

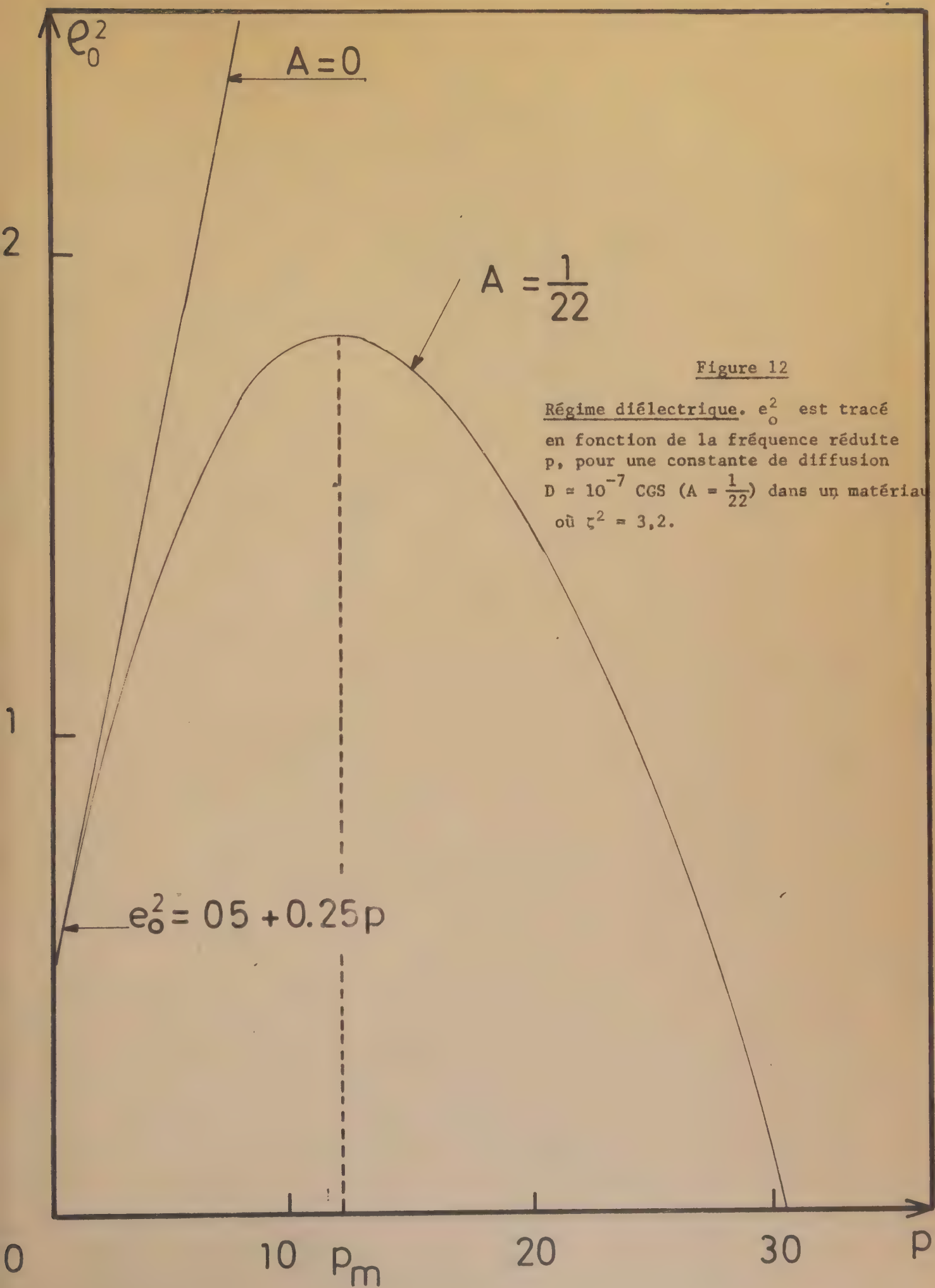
Par contre, la comparaison du rapport $\frac{p_1}{p_m}$ théorique et expérimental permet de déduire la valeur du coefficient de diffusion du matériau utilisé. Sur la figure 12, nous avons tracé la courbe e_o^2 en fonction de la fréquence réduite p pour $A = \frac{1}{22}$ (courbes universelles, pour ζ^2 donné, par rapport au temps de relaxation diélectrique des charges).

Sur la figure 13, nous donnons la courbe théorique $k^2(\omega)$ obtenue à partir de la courbe $e_o^2(p)$ où nous avons pris comme fréquence de coupure la valeur expérimentale $\frac{\omega_c}{2\pi} \approx 18,5$ Hz. L'accord avec la courbe expérimentale⁽¹²⁾ permet de conclure que le coefficient de diffusion D est bien de l'ordre de 10^{-7} CGS ($A = \frac{1}{22}$). Ce résultat est en accord raisonnable avec la valeur obtenue par mesures électrochimiques⁽⁴³⁾.

Remarquons enfin que les courants de diffusion interviennent notablement pour $p \approx 6$ et $e_o^2 \approx 2$. Ceci correspond, dans du M B B A, à un vecteur d'onde $k^2 \approx \frac{10^6}{\tau}$ et au rapport $\frac{k^2}{q_D^2} \approx 10^6$ ($D = \frac{1}{10}$ pour $D \approx 10^{-7}$ CGS).

4) Nématique "nématif" soumis à un champ électrique en "signaux carrés".

Le problème de stabilité se simplifie et peut être résolu exactement si, au lieu d'appliquer un champ électrique sinusoïdal, on applique un champ électrique produit par un générateur de signaux carrés.



MBBA $T = 21^{\circ}\text{C}$
 $\chi^2 = 3.2$

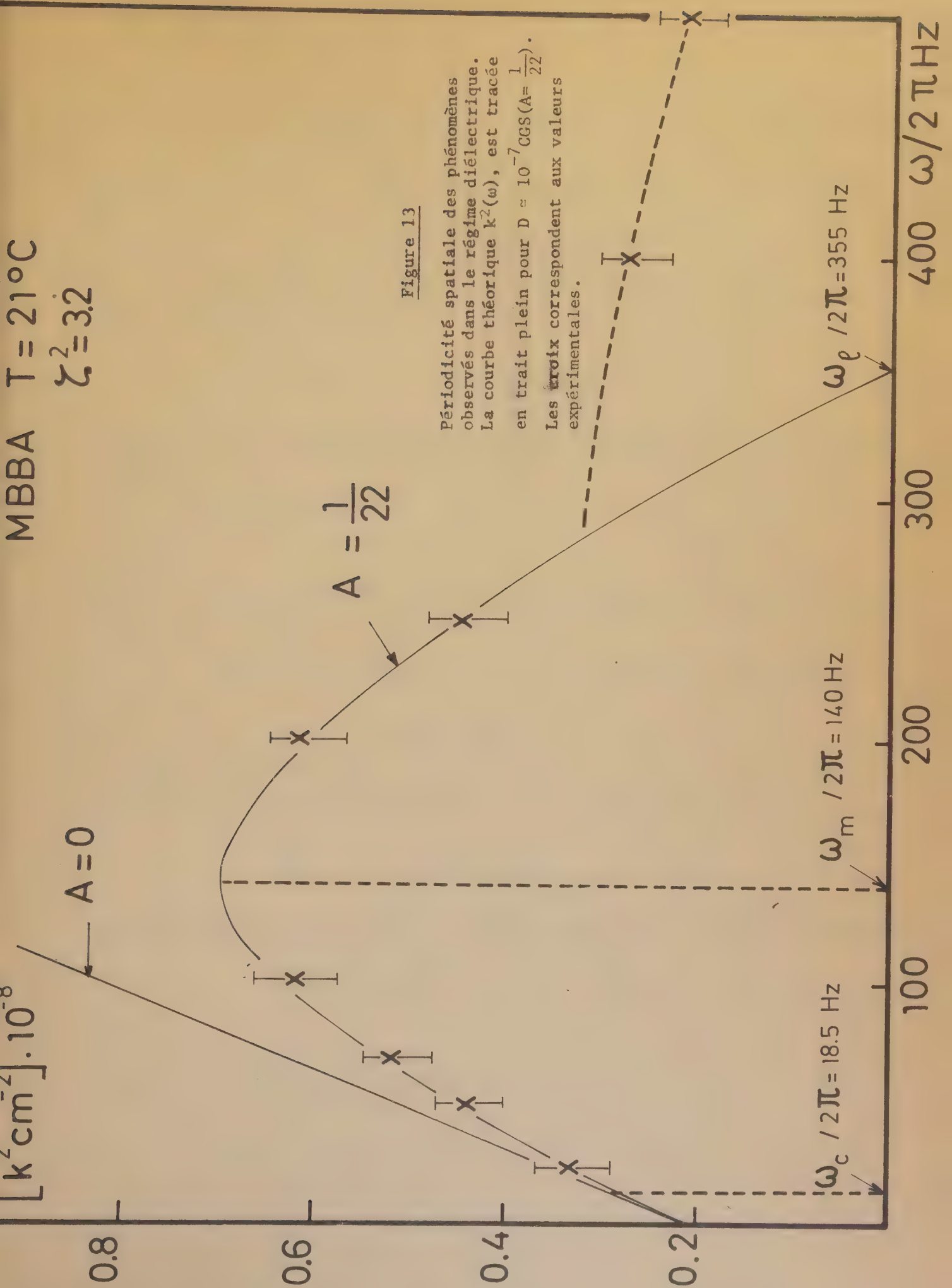


Figure 13

Périodicité spatiale des phénomènes observés dans le régime diélectrique. La courbe théorique $k^2(\omega)$, est tracée en trait plein pour $D \approx 10^{-7} \text{ CGS}$ ($A = \frac{1}{22}$). Les trois correspondent aux valeurs expérimentales.

Récrivons le système (III.38) (III.39) sous la forme plus symétrique :

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial \theta} + \phi_1 + \zeta a \phi_2 = 0 \quad (\text{III.90})$$

$$\frac{\partial \phi_2}{\partial \theta} + (a^2 + a_0^2) \phi_2 + \zeta a \phi_1 = 0 \quad (\text{III.91})$$

Les variables ϕ_1 et ϕ_2 sont définies en fonction de la charge d'espace q et de la courbure ψ par :

$$\phi_1 = q, \quad \phi_2 = (\sigma_H \eta)^{1/2} \psi$$

Nous utilisons les expressions des paramètres sans dimension p , θ et ζ définis dans (III.48) .

a et a_0 sont donnés par :

$$a^2 = E^2 \lambda \tau, \quad a_0^2 = E_0^2 \lambda \tau$$

où λ, τ et E_0^2 sont les quantités introduites précédemment (équations (III.28), (III.19) et (III.9)).

Le système (III.90) et (III.91) peut être réécrit sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial \theta} (\phi) = \mathcal{H}(\phi)$$

où (ϕ) est le spineur $\begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix}$,

et où $\mathcal{H}(t)$ est la matrice définie à l'aide des matrices de Pauli $\hat{\sigma}_x$ et $\hat{\sigma}_z$ par :

$$\mathcal{H}(t) = - (A(t) \hat{1} + B(t) \hat{\sigma}_z + \zeta a(t) \hat{\sigma}_x) .$$

$\hat{1}$ est la matrice unité d'ordre 2 , les matrices de Pauli s'écrivent classiquement

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$A(t) = \frac{1}{2} (1 + a^2(t) + a_0^2)$$

$$B(t) = \frac{1}{2} (1 - a^2(t) - a_0^2)$$

Nous avons montré au paragraphe (2-f) que l'étude de la stabilité du système revient au calcul de l'opérateur de translation U (opérateur d'évolution sur une période) défini à partir de $\psi(t)$ par l'équation (III.44).

a) - Opérateur d'évolution.

Pour un champ électrique en "signaux carrés", le calcul de l'opérateur d'évolution se fait exactement. En effet, $a(t)$ et par conséquent $\mathcal{H}(t)$ sont constants dans une demi-période $u = \frac{\theta}{2} = \frac{\pi}{p}$ (Fig. 14.). Dans ces conditions on peut écrire :

$$U = U_+ U_- = U(\theta_0 + \theta, \theta_0 + u) U(\theta_0 + u, \theta_0)$$

où U_+ et U_- , opérateurs d'évolution dans une demi-période, se calculent aisément:

$$U_{\pm} = \exp^{u \mathcal{H}_{\pm}}, \mathcal{H}_{\pm} = - (A \hat{1} + B \hat{\sigma}_Z \pm \zeta a \hat{\sigma}_x).$$

En utilisant les notations usuelles :

$$\vec{V} \cdot \vec{\sigma} = \sum_i V_i \cdot \hat{\sigma}_i,$$

U peut être réécrit :

$$U = e^{-2Au} T_+ \cdot T_-$$

avec

$$T_{\pm} = \exp(\vec{V}_{\pm} \cdot \vec{\sigma}) \text{ et } \vec{V}_{\pm} = \begin{pmatrix} \mp \zeta au \\ 0 \\ -Bu \end{pmatrix}$$

Le calcul des matrices $T_{\pm}$ s'effectue à l'aide des règles de commutation des matrices de Pauli*.

$$T_{\pm} = \text{ch}(uQ) \hat{1} + \text{sh}(uQ) \frac{(\vec{V}_{\pm} \cdot \vec{\sigma})}{|\vec{V}_{\pm}|}$$

où $Q = (B^2 + \zeta^2 a^2)^{1/2}$

En utilisant l'identité** pour évaluer le produit $T_+ \cdot T_-$ on obtient l'expression de l'opérateur d'évolution :

* $\hat{\sigma}_j \hat{\sigma}_k = i \sum_{\ell} \epsilon_{jkl} \hat{\sigma}_{\ell}$ où ϵ_{jkl} est le tenseur complètement antisymétrique d'ordre 3.

** $(\vec{\sigma} \cdot \vec{C})(\vec{\sigma} \cdot \vec{D}) = \vec{C} \cdot \vec{D} + i \vec{\sigma} \cdot (\vec{C} \wedge \vec{D})$

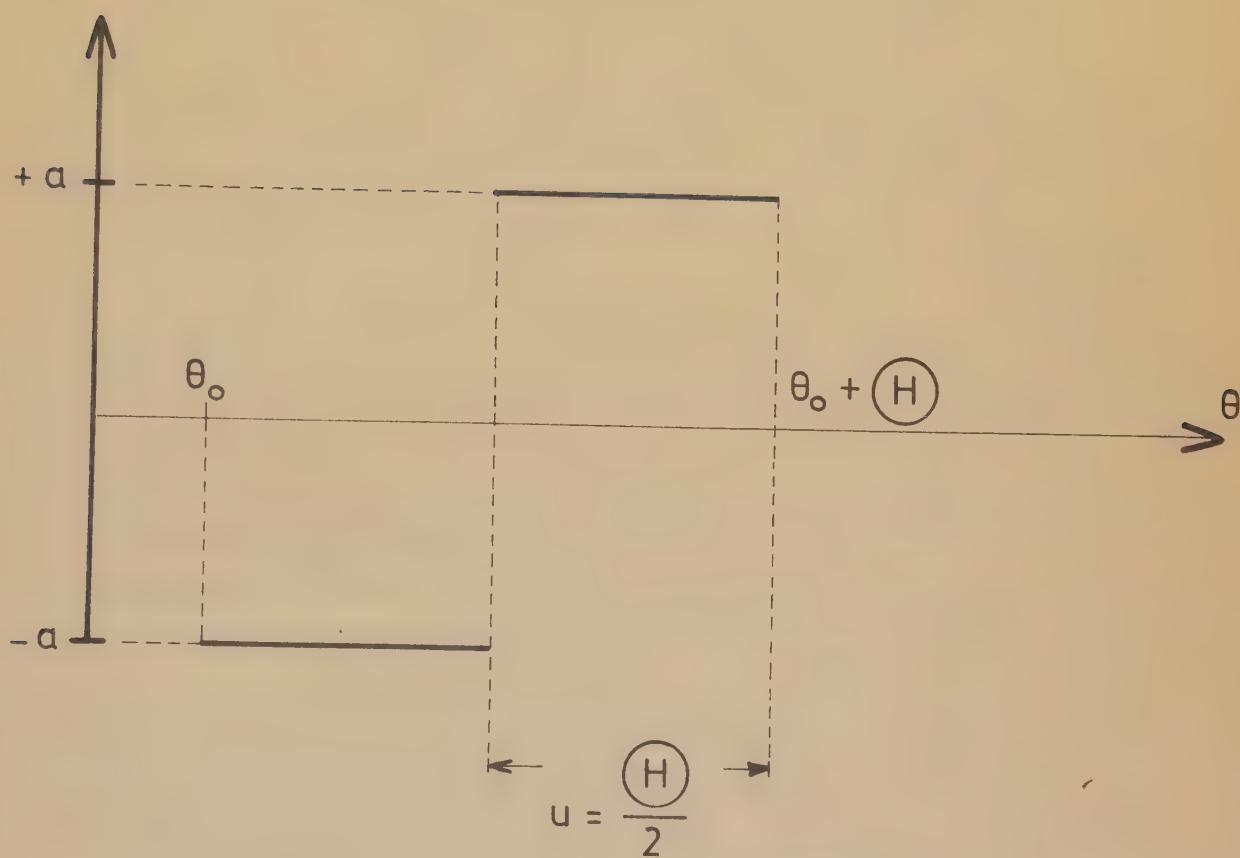


Figure 14

Champ électrique en "signaux carrés".

$$U = e^{-2Au} (\text{ch}^2(uQ) \hat{1} + \text{sh}^2(uQ) \frac{(B^2 - \zeta^2 a)}{Q^2} \hat{1} - \frac{2B}{Q} \text{sh}(uQ) \text{ch}(uQ) \hat{\sigma}_Z - \frac{2\zeta a B}{Q^2} \text{sh}^2(uQ) i \hat{\sigma}_Y)$$

Les deux valeurs propres λ_+ et λ_- sont réelles et données par :

$$\lambda_{\pm} = e^{-2Au} \left(\text{ch}(2uQ) \frac{B^2}{Q^2} + 1 - \frac{B^2}{Q^2} \pm 2 \left| \frac{B}{Q} \right| \text{sh}(uQ) \left(1 + \frac{B^2}{Q^2} \text{sh}^2(uQ) \right)^{1/2} \right)$$

Nous avons donc montré dans ce cas que l'instabilité, si elle a lieu, est de type cellulaire (valeurs propres λ toujours réelles). Le système est instable quand la plus grande des valeurs propres, λ_+ , est égale à 1.

Soit F la fonction des deux variables a et a_0 définie par :

$$F(a, a_0) = \lambda_+ - e^{-2Au}$$

Le système est instable s'il existe un couple (a, a_0) tel que $F(a, a_0) > 0$. Le champ seuil, a, est obtenu en délimitant le plus grand domaine où le système est instable. Ceci donne les conditions suivantes :

$$F(a, a_0) = 0 \quad (\text{III.92})$$

$$G(a, a_0) = \frac{\partial a}{\partial a_0} = 0 \quad (\text{III.93})$$

où $a(a_0)$ est minimum pour les régimes basse et haute fréquences et maximum pour le régime de transition. (Comme dans le cas d'un champ sinusoïdal nous nous attendons à une transition en forme de S).

La résolution numérique du système (III.92) (III.93) a été faite sur ordinateur avec la condition supplémentaire : $a_0^2 \geq a_{om}^2$

Ceci correspond à la condition imposée à la longueur d'onde des fluctuations :

$$\lambda \leq \frac{d}{2} \quad (k \geq \frac{\pi}{d})$$

Rappelons que $a_0^2 = \lambda E_0^2 \tau$ où $E_0^2 = -\frac{4\pi}{\epsilon_a} \frac{\epsilon_{//}}{\epsilon_{\perp}} K_{33} k^2$

$$a_{om}^2 = a_0^2 \Big|_{k=d} \text{ est proportionnel à } \frac{1}{d^2}. \quad (\text{III.94})$$

Les résultats numériques sont donnés sur la figure 15 où le champ seuil a, est tracé en fonction de la fréquence réduite p pour $\zeta^2 = 3.05$ et $a_{om}^2 = 2,2 \pi^2 10^{-4}$ (correspondant à une épaisseur d'échantillon $d = 100 \mu$ dans du M.B.B.A où $K_{33} = 10^{-6}$ C G S, $\tau = 5.10^{-3}$ s et $\frac{1}{\eta_0} + \frac{1}{\gamma_1} = 4.4$ C G S).

Notons que pour le régime basse fréquence les courants de diffusion sont négligeables ($a_{om}^2 \ll 1$). Pour le régime "diélectrique" on a, à la transition, $a_0^2 < 0,8$, ce qui correspond à $\frac{k^2}{q_D^2} < \frac{1}{100}$ pour un échantillon avec $D = \frac{1}{2} 10^{-7}$ C G S.

Dans ces conditions la courbe de transition ne doit pas être modifiée par les courants de diffusion. Par contre, comme dans le cas d'un champ sinusoïdal, on s'attend à ce que les courants de diffusion produisent :

- une légère modification du champ seuil $a(p)$
- un changement notable sur le vecteur d'onde des fluctuations au seuil. On s'attend à une forme $a_0(p)$ analogue à celle décrite dans le cas précédent (c).

Nous n'avons pas calculé la nouvelle forme des courbes $a_0(p)$, car nous nous sommes intéressés plus précisément au régime de transition où les courants de diffusion n'interviennent pas.

b) - Régime basse fréquence

Nous considérons des fréquences $p \lesssim 1$. Nous montrerons qu'en fait le champ seuil est petit ($a^2 \ll 1$ et $a_0^2 \ll 1$).

Supposons donc :

$$a^2 \ll 1, \quad \frac{a}{p} \ll 1 \text{ et } \frac{a_0^2}{p} \ll 1$$

on a alors $\frac{B^2}{Q^2} \approx 1 - 4\zeta^2 a^2$ et les équations (III.92) et (III.93) se réduisent à

$$a^2 = \frac{a_0^2 u(1 + e^u)}{(u(\zeta^2 - 1) - 2\zeta^2)e^u + u(\zeta^2 - 1) + 2\zeta^2} \quad (\text{III.95})$$

La condition (III.93) impose que $a_0^2 = a_{om}^2$ et l'équation (III.95) définit un voltage seuil (ad) indépendant de l'épaisseur de l'échantillon. Ceci est en très bon accord avec les calculs numériques.

Notons que l'équation (III.95) conduirait à une fréquence de coupure

$p_c = \frac{\pi}{u_c}$ définie par :

$$(u_c(\zeta^2 - 1) - 2\zeta^2)e^{u_c} + u_c(\zeta^2 - 1) + 2\zeta^2 = 0 \quad (\text{III.96})$$

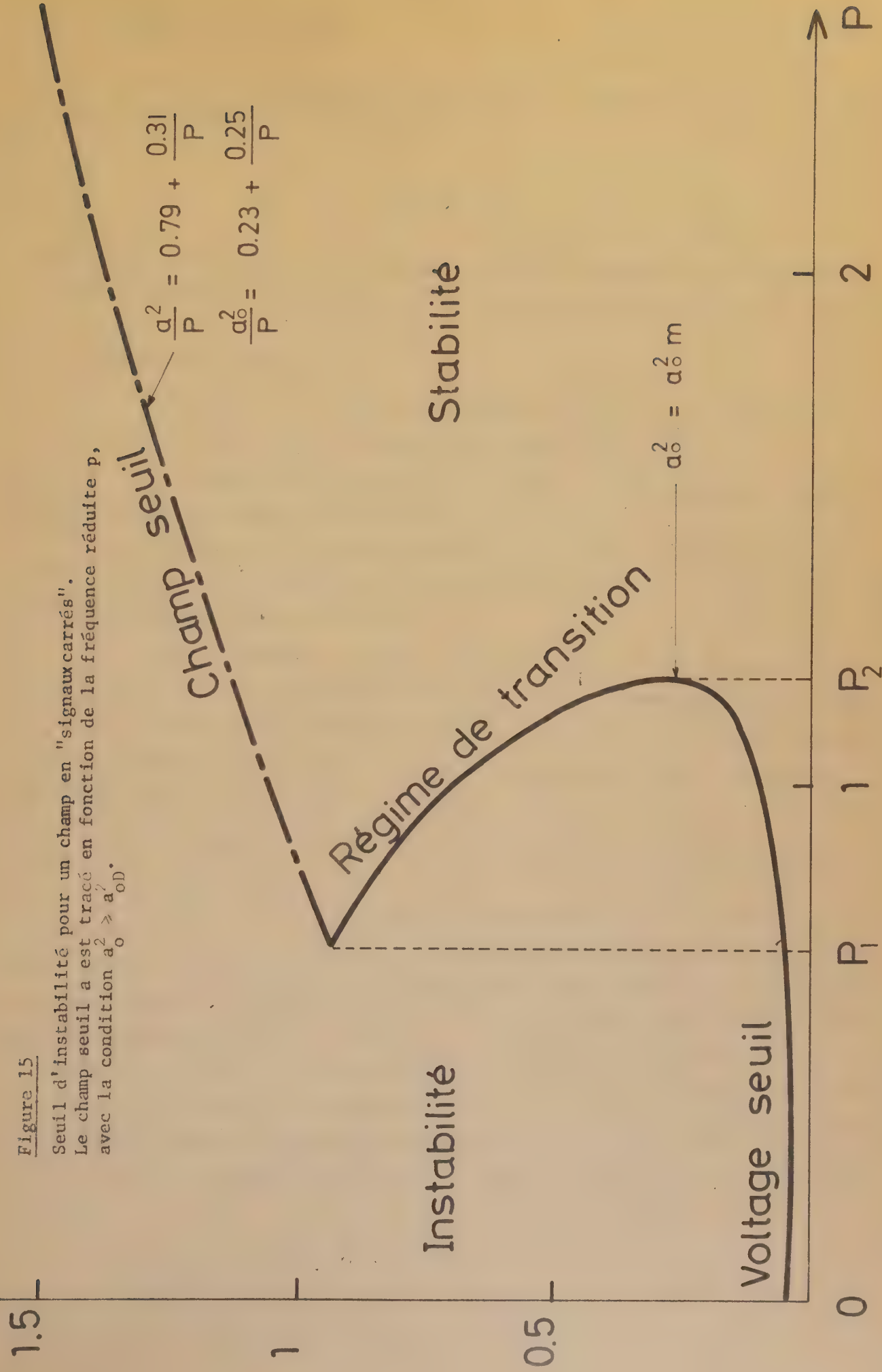
($p_c = 1.19$ pour $\zeta^2 = 3,05$)

Comme dans le cas d'un champ sinusoïdal l'étude du régime de transition montre que p_c n'est pas une fréquence de coupure réelle, mais définit simplement la limite supérieure du régime basse fréquence correspondant à un voltage seuil.

Figure 15

Seuil d'instabilité pour un champ en "signaux carrés".

Le champ seuil a est tracé en fonction de la fréquence réduite p , avec la condition $a_0^2 \gg a_{0D}^2$.



c) - Régime haute fréquence

Pour des fréquences $p \gg 1$, on obtient, en négligeant les termes d'ordre $\frac{1}{p}$ dans les équations (III.92)(III.93) :

$$\frac{a^2}{p} = C_1 \quad \frac{a_o^2}{p} = C_2$$

où C_1 et C_2 sont des constantes indépendantes de l'épaisseur de l'échantillon. A ce régime correspond alors un champ seuil indépendant de l'épaisseur de l'échantillon.

d) - Régime de transition

Ce régime a été déterminé uniquement par calculs sur ordinateur.

La condition (III.93) impose qu'au seuil, $a_o^2 = a_{om}^2$.

Les résultats sont portés sur la figure 15 où, nous avons tracé le champ seuil a en fonction de la fréquence réduite p .

La valeur de la fréquence maximum, $p_2 = 1,21$, délimitant le régime de conduction est en bon accord avec la valeur de la fréquence de "coupure", $p_c = 1,19$, déterminée par la relation (III.95).

La courbe donnant la tension seuil en fonction de la fréquence a , ici encore, une forme en S qui laisse prévoir des effets d'hystérésis dans la stabilité du système. Notons que l'intervalle critique $\Delta p = p_2 - p_1$ où ces effets auront lieu est plus grand dans le cas d'un champ en "signaux carrés" ($\Delta p = 0,5$), que dans le cas où le champ est sinusoïdal ($\Delta p = 0,12$).

Pour un matériau où $\tau \approx 5.10^{-3}$ s on trouve une largeur en fréquence $\Delta v \approx 17$ Herz. ($\Delta p = 0,5$).

On s'attend bien sur à quelques difficultés pour l'observation de ces effets : en effet, pour atteindre la région de métastabilité, il est nécessaire de faire décroître la fréquence en maintenant une tension constante. Si ce processus est "adiabatique", on pourra observer un état métastable, par contre si la fréquence varie brutalement il se peut qu'on n'arrive pas à rester dans cet état. Actuellement des études expérimentales sont en cours. Des premières observations montrent que le régime de conduction se situe dans un domaine en fréquence plus large pour un champ sinusoïdal que pour un champ en "signaux carrés" (47). Ceci est en bon accord avec nos prévisions où $p_2 = 1.42$ dans le premier cas et $p_2 = 1.21$ dans le second.

5) Nématique avec une anisotropie de constante diélectrique quelconque

Nous nous sommes jusqu'ici particulièrement intéressés au cas où l'anisotropie diélectrique ϵ_a était négative, ce qui est le cas pour la plupart des matériaux utilisés couramment (P.A.A, M.B.B.A). Par contre, on peut faire varier de façon continue l'anisotropie diélectrique et même inverser son signe en mélangeant des composés convenables. Nous discuterons ici le cas où ϵ_a peut être quelconque, positif ou négatif.

Nous supposons :

i) que l'état initial du nématique reste le même quel que soit le signe de ϵ_a . L'orientation initiale, parallèle aux électrodes, est obtenue soit par la méthode de Chatelain⁽⁴⁴⁾ (lames de verre frottées dans une direction fixe), soit par application d'un champ magnétique.

ii) que l'anisotropie de conductivité σ_a est positive (jusqu'à ce jour, on ne connaît aucun matériau avec $\sigma_a < 0$). En dépit de cette restriction sur σ_a , nous verrons que l'on obtient en fait, un grand nombre de comportements différents suivant la valeur de ϵ_a et résumés sur la fig. 16

Rappelons les points essentiels obtenus précédemment qui seront utiles dans la discussion présente :

- Le champ seuil définissant le régime de "conduction", s'il existe, est donné par l'expression :

$$E^2 = D_o^2 \frac{1 + \omega^2 \tau^2}{\epsilon_a \omega^2 \tau^2 + \theta_H} \quad (\text{III.97})$$

où $D_o^2 = 4\pi \frac{\epsilon_{//}}{\epsilon_{\perp}} (\chi_a H^2 + K_{33} k^2)$ est une quantité toujours positive.

Le paramètre de Helfrich peut s'écrire :

$$\theta_H = - \epsilon_a (\zeta^2 - 1) = \frac{\epsilon_{//}}{\sigma_{//}} \left(\sigma_a \delta + \frac{\sigma_{\perp}}{\epsilon_{\perp}} \epsilon_a (1 - \delta) \right) \quad (\text{III.98})$$

où δ est un paramètre sans dimension faisant intervenir les viscosités du nématique

$$\delta = \frac{2(\gamma_1 - \gamma_2)}{\gamma_1 + 2\alpha_4 + \beta - 2\gamma_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_1 - \gamma_2} \frac{1}{1 + \frac{\eta_0}{\gamma_1}} \quad (\text{III.99})$$

L'existence d'un régime de conduction impose que le second membre de l'expression (III.97) soit positif. La présence d'une "fréquence de coupure" (en réalité il s'agit d'une transition entre un régime de conduction et un régime diélectrique) dépend des signes relatifs de ϵ_a et θ_H (ou de l'inégalité $\zeta^2 > 1$). Nous discuterons ces points en détail.

Une condition nécessaire (mais non suffisante) d'existence d'un régime "diélectrique" est très simple, elle s'écrit $\zeta^2 > 1$.

Notons que pour ϵ_a positif, il existe toujours un régime de conduction. Par contre, si ϵ_a est négatif, il n'existe un régime de conduction que pour des fréquences ω et des valeurs de θ_H telles que :

$$\theta_H > 0$$

$$\omega < \omega_c \quad (\omega_c^2 = -\frac{\theta_H}{\epsilon_a \tau^2} > 0)$$

D'après les relations thermodynamiques⁽²⁴⁾, on peut déduire que γ_1 et η_0 sont positifs. Les remarques sur l'alignement d'un nématique dans un courant hydrodynamique⁽²²⁾ laissent prévoir l'inégalité suivante : $-\gamma_2 \geq \gamma_1$. Dans ces conditions, on peut conclure que :

$$0 \leq \delta \leq 1 \quad (\text{III.100})$$

Pour le M.B.B.A, on évalue δ de l'ordre de 0,7.

Ecrivons θ_H sous la forme :

$$\theta_H = \frac{\epsilon_{//}}{\sigma_{//}} \frac{\epsilon_{\perp}}{\sigma_{\perp}} \frac{1}{1-\delta} (\epsilon_a - \epsilon_a^0)$$

$$\text{où } \epsilon_a^0 = \frac{-\delta}{1-\delta} \frac{\sigma_a}{\sigma_{\perp}} \epsilon_{\perp} \quad (\text{III.101})$$

D'après les inégalités (III.100) ϵ_a^0 est toujours négatif, ceci permet de conclure que, pour :

a) $\epsilon_a \leq \epsilon_a^0$ ($\theta_H \leq 0$, $\zeta^2 \leq 1$), le nématique est stable quelles que soient la fréquence et l'intensité du champ appliqué (il n'existe ni régime de conduction ni régime diélectrique).

b) $\epsilon_a^0 < \epsilon_a < 0$ ($\theta_H > 0$, $\zeta^2 > 1$). Le système est instable. Deux régimes d'instabilités apparaissent suivant la valeur de la fréquence ω . Ce cas a été décrit en détail en 3) et peut se résumer ainsi :

$\omega < \omega_c$ Régime de conduction

$\omega > \omega_c$ Régime diélectrique

c) $\epsilon_a \geq 0$ ($\theta_H > 0$, $\zeta^2 \leq 1$) il n'existe pas de régime diélectrique ($\zeta^2 \leq 1$), par contre il existe toujours un régime de conduction ($\theta_H > 0$). La variation du champ seuil en fonction de la fréquence dépend de ϵ_a . Plus exactement suivant les valeurs relatives de ϵ_a et θ_H , $\frac{\theta_H}{\epsilon_a} > 1$ (< 1) $\Leftrightarrow \zeta^2 < 0$ (> 0), le champ seuil sera une fonction croissante (décroissante) de la fréquence.

Il est plus agréable, pour discuter ce point, d'utiliser les expressions :

$$\sigma_H = \frac{\sigma_{//}}{\epsilon_{//}} (\epsilon_a^1 - \epsilon_a) \quad \text{où } \epsilon_a^1 = \epsilon_{//} \frac{\sigma_a}{\sigma_{//}}$$

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_T} - \frac{1}{\epsilon_{//}} (\epsilon_a^2 - \epsilon_a) \quad \text{où } \epsilon_a^2 = \epsilon_{//} \delta$$

pour réécrire ζ^2 sous la forme :

$$\zeta^2 = - \frac{1}{\epsilon_a \epsilon_{\perp}} (\epsilon_a - \epsilon_a^1) (\epsilon_a - \epsilon_a^2)$$

⁺ Notons que la valeur ϵ_a^0 définie par (III.101) n'est acceptable que si les valeurs correspondantes de $\epsilon_{//}$ et $\epsilon_{\perp}$ sont positives, ceci nécessite que

$$\frac{\epsilon_a}{\sigma_{\perp}} < \frac{1-\delta}{\delta}$$

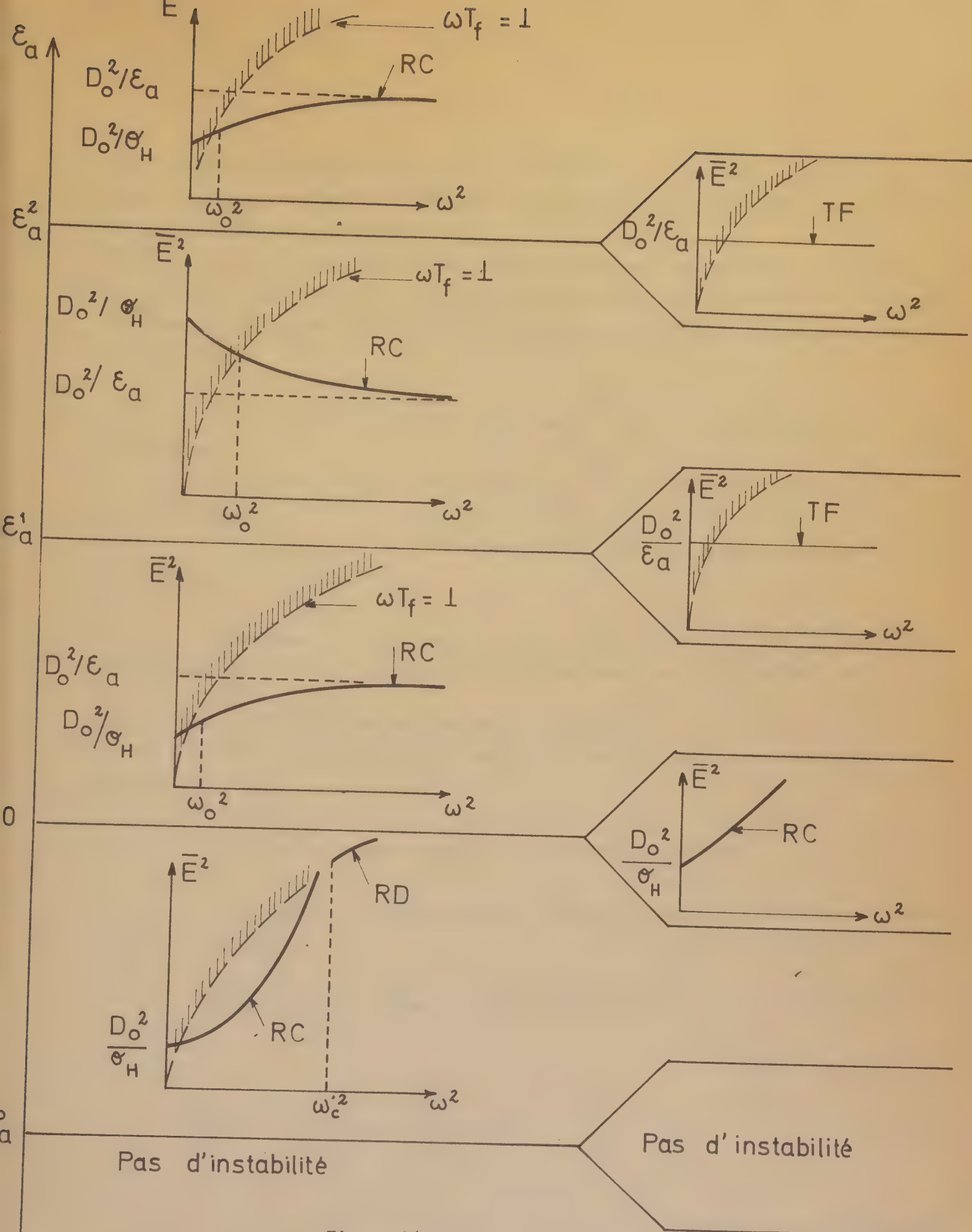


Figure 16

Instabilités électrohydrodynamiques : Nématique ($\sigma_a > 0, \epsilon_a$ quelconque)
initialement orienté parallèlement aux électrodes.

RC = Régime de conduction.

RD = Régime diélectrique.

TF = Transition de Freedericks.

Dans la plupart des cas étudiés (P.A.A, M..B.B.A), nous avons $\epsilon_a^1 < \epsilon_a^2$. Par la suite, nous supposerons cette inégalité satisfaite (la discussion n'est d'ailleurs pas modifiée si on inverse ϵ_a^1 et ϵ_a^2).

Ainsi, pour une anisotropie diélectrique positive, on trouve toujours un régime de conduction quelle que soit la fréquence. Par contre, en augmentant ϵ_a de façon continue, on distingue trois domaines, indiqués sur la figure 16 que l'on peut décrire ainsi :

- $\alpha) 0 \leq \epsilon_a < \epsilon_a^1$: Le champ seuil $\overline{E^2}$ est une fonction croissante de la fréquence
- $\beta) \epsilon_a^1 < \epsilon_a < \epsilon_a^2$: Le champ seuil $\overline{E^2}$ est une fonction décroissante de la fréquence
- $\gamma) \epsilon_a^2 < \epsilon_a$: Le champ seuil $\overline{E^2}$ est une fonction croissante de la fréquence.

Remarquons que ζ^2 s'annule pour $\epsilon_a = \epsilon_a^1$ ($\sigma_H=0$) et $\epsilon_a = \epsilon_a^2$ ($\frac{1}{\eta} = 0$). On obtient alors, d'après (III.97) et (III.98) un champ seuil indépendant de la fréquence, $\overline{E^2} = \frac{D_0^2}{\epsilon_a}$. Nous allons montrer que la condition $\zeta^2 = 0$, entraîne que le couple dû à l'effet Carr-Helfrich s'annule et que l'on a alors une transition de type Freedericks (45).

- Etude des couples dans les régimes de conduction.

De l'équation de conservation du moment angulaire (III.2), nous avons déduit la relation :

$$\frac{\partial \Gamma_{\text{tot}}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} (\Gamma_{\text{diel}} + \Gamma_{\text{magn}} + \Gamma_{\text{el}} + \Gamma_{\text{vis}}) = 0 \quad (\text{III.102})$$

où

$$\frac{\partial \Gamma_{\text{diel}}}{\partial x} = - \frac{\epsilon_a}{4\pi} \frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{//}} E^2 \psi - \frac{\epsilon_a}{\epsilon_{//}} qE$$

$$\frac{\partial}{\partial x} (\Gamma_{\text{magn}} + \Gamma_{\text{el}}) = (\chi_a H^2 + K_{33} k^2) \psi$$

$$\frac{\partial \Gamma_{\text{vis}}}{\partial x} = \eta_F \left(\psi + \frac{1}{\eta_0} \frac{2\gamma_1}{\gamma_1 - \gamma_2} qE \right)$$

Réécrivons (III.102) sous la forme :

$$\frac{\partial \Gamma_{\text{tot}}}{\partial x} = \frac{\partial \Gamma_H}{\partial x} + \frac{\partial \Gamma_F}{\partial x}$$

où

$$\frac{\partial \Gamma_F}{\partial x} = (\chi_a H^2 + K_{33} k^2 - \frac{\epsilon_a}{4\pi} \frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{//}} E^2) \psi$$

soit, en utilisant les définitions (III.9) et (III.28) de D_o^2 et λ :

$$\frac{\partial \Gamma_F}{\partial x} = \eta_F \left(\lambda (E^2 - \frac{D_o^2}{\epsilon_a}) \psi \right),$$

$$\frac{\partial \Gamma_H}{\partial x} = \eta_F \left(\psi + \frac{qE}{\eta} \right)$$

Γ_F est la partie du couple (indépendante des charges d'espace) qui apparaît dans les discussions classiques des transitions de Fredericks⁽⁴⁵⁾. Γ_H est la contribution au couple due à l'effet "Carr-Helfrich".

Dans le régime de "conduction" ($\omega T_F \gg 1$), le temps de relaxation de la courbure est beaucoup plus grand que la période du champ électrique. On peut, en première approximation, considérer les couples moyens sur une période qui s'écrivent :

$$\Gamma_F = - \frac{\epsilon_a}{4\pi} \frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{//}} \left(\overline{E^2} - \frac{D_o^2}{\epsilon_a} \right) \phi$$

$$\Gamma_H = + \frac{\epsilon_a}{4\pi} \frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{//}} \left(\overline{E^2} + E_o^2 \right) \phi$$

ou encore, d'après

l'équation (III.58) :

$$\Gamma_H = + \frac{\epsilon_a}{4\pi} \frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{//}} \frac{\zeta^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \overline{E^2} \phi$$

Le couple dû à l'effet Carr-Helfrich s'annule donc pour $\zeta^2 = 0$.

Rappelons que, dans nos notations, un couple Γ positif est stabilisant.

— Dans le cas (b) d'une anisotropie diélectrique négative, le couple Γ_F est toujours positif.

En l'absence d'effet Carr-Helfrich, la situation initiale, où le nématique est orienté parallèlement aux électrodes, correspond à une position stable, unique, du système. On ne peut donc pas observer de transition de Fredericks et les seules instabilités possibles du système sont de type Carr-Helfrich.

— Par contre, pour ϵ_a positif (cas c), il existe, en l'absence d'effet Carr-Helfrich, un champ critique (champ tel que le couple diélectrique soit supérieur aux couples magnétique et élastique) pour lequel le système devient instable. La configuration homéotrope (nématique orienté perpendiculairement aux électrodes) devient alors une position stable du système.

Dans les situations α) ($0 \leq \epsilon_a < \epsilon_a^1$) et γ) ($\epsilon_a^2 < \epsilon_a$) le couple de Fredericks Γ_{FS} , au seuil, est positif donc stabilisant. Par contre, le couple Γ_H est déstabilisant, on s'attend donc à observer :

une instabilité de conduction, pour :

$$\frac{D_o^2(1 + \omega^2\tau^2)}{\epsilon_a \omega^2\tau^2 + \theta_H} < \overline{E^2} < \frac{D_o^2}{\epsilon_a}$$

et une transition de Fredericks pour :

$$\overline{E^2} > \frac{D_o^2}{\epsilon_a}$$

Des expériences faites à Freiburg semblent confirmer ce point⁽⁴⁶⁾.

Dans la situation β) où $\epsilon_a^1 < \epsilon_a < \epsilon_a^2$, le couple de Fredericks Γ_{FS} , au seuil, est déstabilisant.

Une configuration initiale homéotrope du nématique correspondrait alors à une position stable du système. Il paraît donc raisonnable de s'attendre à observer une transition de Freedericks. Rappelons que dans ce cas le couple Γ_H est toujours positif; le seuil d'instabilité est alors supérieur à $\frac{D_0^2}{\epsilon_a}$, ceci laisse prévoir des effets d'hystérésis. On s'attend à observer une transition de Freedericks, en champ croissant, à un champ seuil $\overline{E^2} = \frac{D_0^2 (1 + \omega^2 \tau^2)}{\epsilon_a \omega^2 \tau^2 + \theta_H}$ et en champ décroissant à un champ classique de Freedericks $\overline{E^2} = \frac{D_0^2}{\epsilon_a}$. Par contre, pour obtenir des conclusions rigoureuses, il nous faudrait étudier la stabilité de la transition de Freedericks en présence d'effet Carr-Helfrich. Or la transition de Freedericks dépend explicitement de l'épaisseur de l'échantillon et n'existe pas en milieu infini. On ne peut donc étudier la stabilité de cette transition dans un modèle à une dimension. L'étude de la stabilité du système dans un modèle à deux dimensions devient alors extrêmement complexe, et, en l'absence de résultats expérimentaux, il ne nous a pas paru utile de nous lancer dans un calcul détaillé qui serait sorti du cadre général de ce travail.

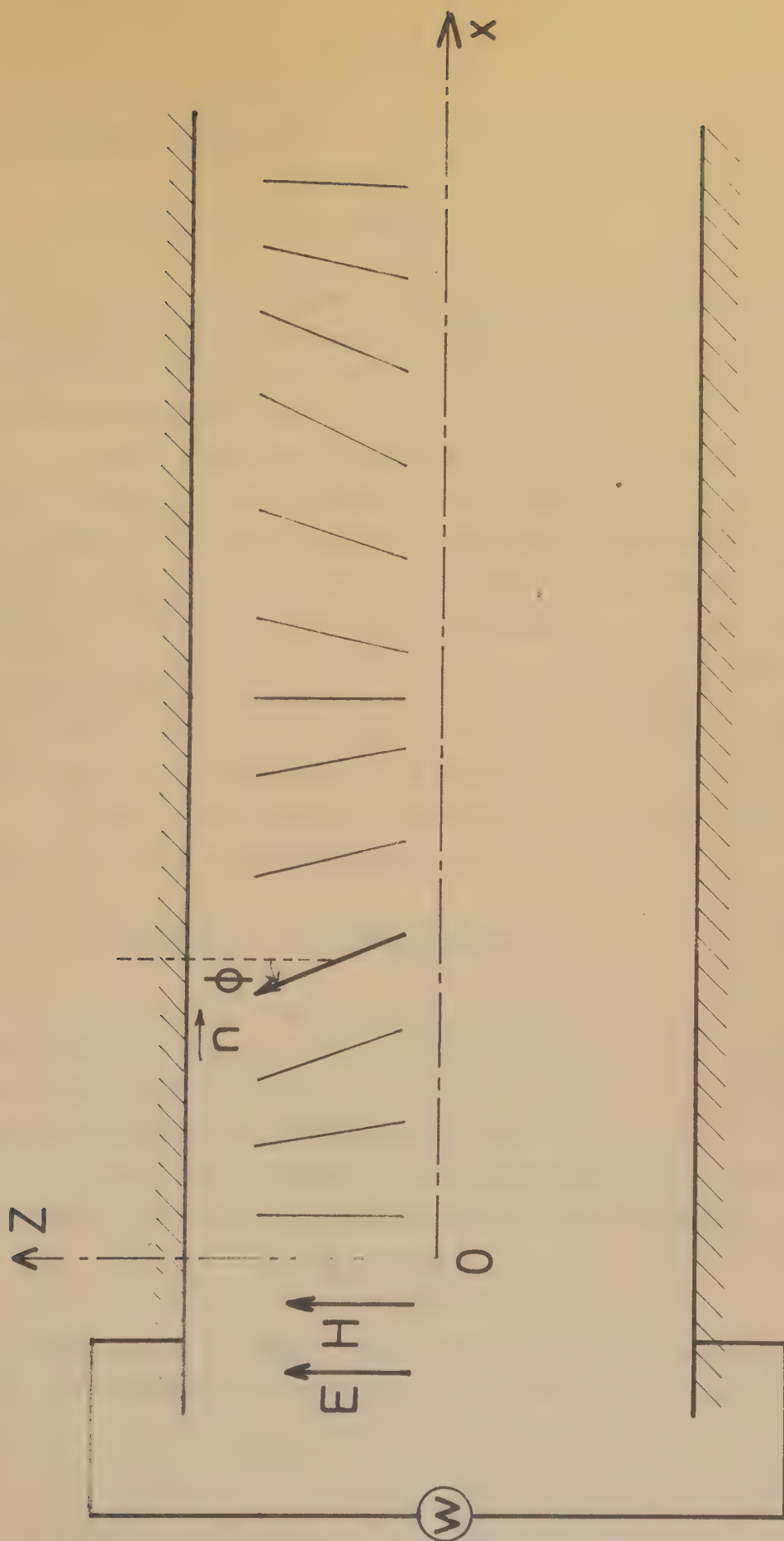


Figure 17

Configuration homéotrope. ϕ est l'angle de fluctuation du directeur.

III - Nématique homéotrope

1) Description du modèle

Nous supposons que le nématique est initialement orienté dans la direction Oz perpendiculaire aux électrodes. Le nématique peut être éventuellement soumis, en plus du champ électrique dirigé suivant Oz, à un champ magnétique stabilisant (dirigé suivant Oz).

Nous utilisons un modèle analogue à celui exposé au paragraphe II où toutes les quantités physiques ne dépendent que de x et non pas de y et z. Dans le cas présent, où le nématique est initialement orienté dans la direction Oz, seuls les modes de fluctuations correspondant à une déformation en "éventail" induisent des gradients de vitesse hydrodynamique. La seule différence avec le cas décrit au paragraphe II réside dans la définition de l'angle ϕ caractérisant les fluctuations d'orientation du nématique. ϕ , que nous prenons de la forme $\phi = \phi_0 \cos kx$, est l'angle, défini sur la fig. 17, entre le directeur $\vec{n}$ et la direction initiale d'alignement Oz des molécules.

Par la suite, nous ne garderons dans les équations que les termes du premier ordre en ϕ que nous supposons petit.

2) Equations électrohydrodynamiques

La dérivation des équations électrohydrodynamiques est analogue à celle exposée dans le paragraphe II. Nous nous bornerons donc à écrire les équations finales. Soient $q(x)$ et $V_z(x)$ la densité de charge et la vitesse hydrodynamique induites par la fluctuation d'orientation $\phi(x)$ du directeur.

Avec la définition que nous avons adoptée pour l'angle ϕ , les couples $\Gamma(\vec{r})$ (dirigés suivant Oy) s'écrivent comme dans le paragraphe II :

$$\Gamma(\vec{r}) = \frac{\delta \mathcal{G}}{\delta \phi(\vec{r})}$$

Avec ces notations, un couple Γ positif est un couple stabilisant. On obtient alors les expressions suivantes pour les différents couples :

$$\begin{aligned}
 \Gamma_{el} &= K_{11} k^2 \phi \\
 \Gamma_{mag} &= \chi_a H^2 \phi \\
 \Gamma_{diel} &= \frac{\epsilon_a}{4\pi} (E^2 \phi + E E x) \\
 \Gamma_{vis} &= \gamma_1 \frac{\partial \phi}{\partial t} - \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} \frac{\partial V_z}{\partial x}
 \end{aligned}
 \tag{III.103}$$

Les équations des charges et de l'accélération s'écrivent :

$$\frac{\partial q}{\partial t} + 4\pi \frac{\sigma}{\epsilon_{\perp}} q + \sigma_{\perp} \left(\frac{\epsilon_{//}}{\epsilon_{\perp}} - \frac{\epsilon_{//}}{\epsilon_{\perp}} \right) E \psi = 0,
 \tag{III.104}$$

$$\rho \frac{\partial V_z}{\partial t} = - \frac{\gamma_2 + \gamma_1}{2\gamma_1} \frac{\partial}{\partial x} \Gamma_{vis} + \eta' \frac{\partial^2 V_z}{\partial x^2} + qE
 \tag{III.105}$$

où η' est la quantité définie par (III.24).

Notons que les équations (III.103) (III.104) (III.105) correspondant à une situation homéotrope peuvent s'obtenir à partir de leurs homologues, définies dans II, en opérant les modifications suivantes :

$$\begin{aligned}
 \gamma_2 &\longrightarrow -\gamma_2 \\
 K_{33} &\longrightarrow K_{11} \\
 \epsilon_{//}, \sigma_{//} &\longrightarrow \epsilon_{\perp}, \sigma_{\perp} \\
 \epsilon_{\perp}, \sigma_{\perp} &\longrightarrow \epsilon_{//}, \sigma_{//}
 \end{aligned}
 \tag{III.106}$$

Nous utiliserons donc les résultats du paragraphe II pour la discussion suivante.

Les effets électrohydrodynamiques sont alors décrits par les deux équations différentielles couplées pour la densité de charge $q(t)$ et la courbure $\psi(t)$:

$$\dot{q}(t) + \frac{q(t)}{\tau} + \sigma_M \psi(t) E(t) = 0$$

$$\dot{\psi}(t) + \frac{1}{T(t)} \psi(t) + \frac{q(t) E(t)}{\eta} = 0$$

où

$$\frac{1}{T(t)} = \lambda (E^2(t) + E_o^2)$$

Les nouveaux paramètres sont définis, en utilisant la correspondance (III.106) par :

$$\begin{aligned}\frac{1}{\tau} &= 4\pi \frac{\sigma_{\perp}}{\epsilon_{\perp}} \\ \sigma_H &= \sigma_{\perp} \left(\frac{\epsilon_{//}}{\epsilon_{\perp}} - \frac{\sigma_{//}}{\sigma_{\perp}} \right) \\ \lambda &= \frac{\epsilon_a}{4\pi} \frac{\epsilon_{//}}{\epsilon_{\perp}} \left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\eta_0} \right) \\ \frac{1}{\eta} &= \frac{1}{\eta_0} \frac{2\gamma_1}{\gamma_1 + \gamma_2} + \frac{\epsilon_a}{\epsilon_{\perp}} \left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\eta_c} \right) \\ \eta_0 &= \left(\frac{2\gamma_1}{\gamma_1 + \gamma_2} \right)^2 \eta' \\ E_O^2 &= \frac{4\pi}{\epsilon_a} \frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{//}} (K_{11} k^2 + \chi_a H^2) \\ \zeta^2 &= \frac{\sigma_H \tau}{\lambda \eta}\end{aligned}$$

L'étude de la stabilité du système est analogue à celle exposée dans II. Nous ne reprendrons donc pas cette discussion en détail, nous nous contenterons de donner un bref aperçu des principaux résultats obtenus dans le cas où l'anisotropie ϵ_a est quelconque.

La condition d'existence d'un régime de conduction, pour ϵ_a quelconque, est que le champ seuil défini par :

$$E^2 = \frac{D_O^2 (1 + \omega^2 \tau^2)}{-\epsilon_a \omega^2 \tau^2 + \theta_H}$$

où

$$D_O^2 = \epsilon_a E_O^2, \quad \theta_H = \epsilon_a (\zeta^2 - 1),$$

soit une quantité positive.

La condition d'existence d'un régime diélectrique s'écrit toujours :

$$\zeta^2 > 1$$

Notons que pour $\epsilon_a > 0$ et $\theta_H < 0$ le système est parfaitement stable (il n'existe ni régime de conduction, ni régime diélectrique).

Ecrivons

$$\theta_H = \frac{\epsilon_{\perp}}{\sigma_{\perp}} \frac{\epsilon_{//}}{\epsilon_{//}} (\delta - 1) (\epsilon_a - \epsilon_a^0)$$

où

$$\delta = \frac{2\gamma_1}{\gamma_1 + \gamma_2} \frac{1}{1 + \frac{\eta_0}{\gamma_1}} \text{ et } \epsilon_a^0 = \epsilon_{//} \frac{\sigma_a}{\sigma_{//}} \frac{\delta}{\delta - 1}$$

D'après les relations thermodynamiques⁽²⁴⁾ et les considérations sur l'alignement dans un courant hydrodynamique⁽²²⁾ on peut conclure que :

$$\delta \leq 0 \text{ et par conséquence } \epsilon_a^0 \geq 0.$$

En diminuant ϵ_a de façon continue, on trouve trois domaines, résumés sur la figure 18.

a) $\epsilon_a \geq \epsilon_a^0$ ($\theta_H \leq 0$, $\zeta^2 \leq 1$) : le système est stable (il n'existe ni régime de conduction, ni régime diélectrique).

b) $0 < \epsilon_a < \epsilon_a^0$ ($\theta_H > 0$, $\zeta^2 > 1$) : le système est instable. Deux régimes d'instabilités apparaissent suivant la fréquence du champ appliqué. On retrouve, pour une configuration initiale homéotrope et une anisotropie diélectrique positive, une situation analogue à celle décrite en détail dans II ($\epsilon_a < 0$) que l'on peut résumer ainsi :

$$\omega < \omega_c \quad \left(\omega_c^2 = \frac{\theta_H}{\epsilon_a \tau^2} > 0 \right) \quad \text{Régime de conduction}$$

$$\omega > \omega_c \quad \text{Régime diélectrique}$$

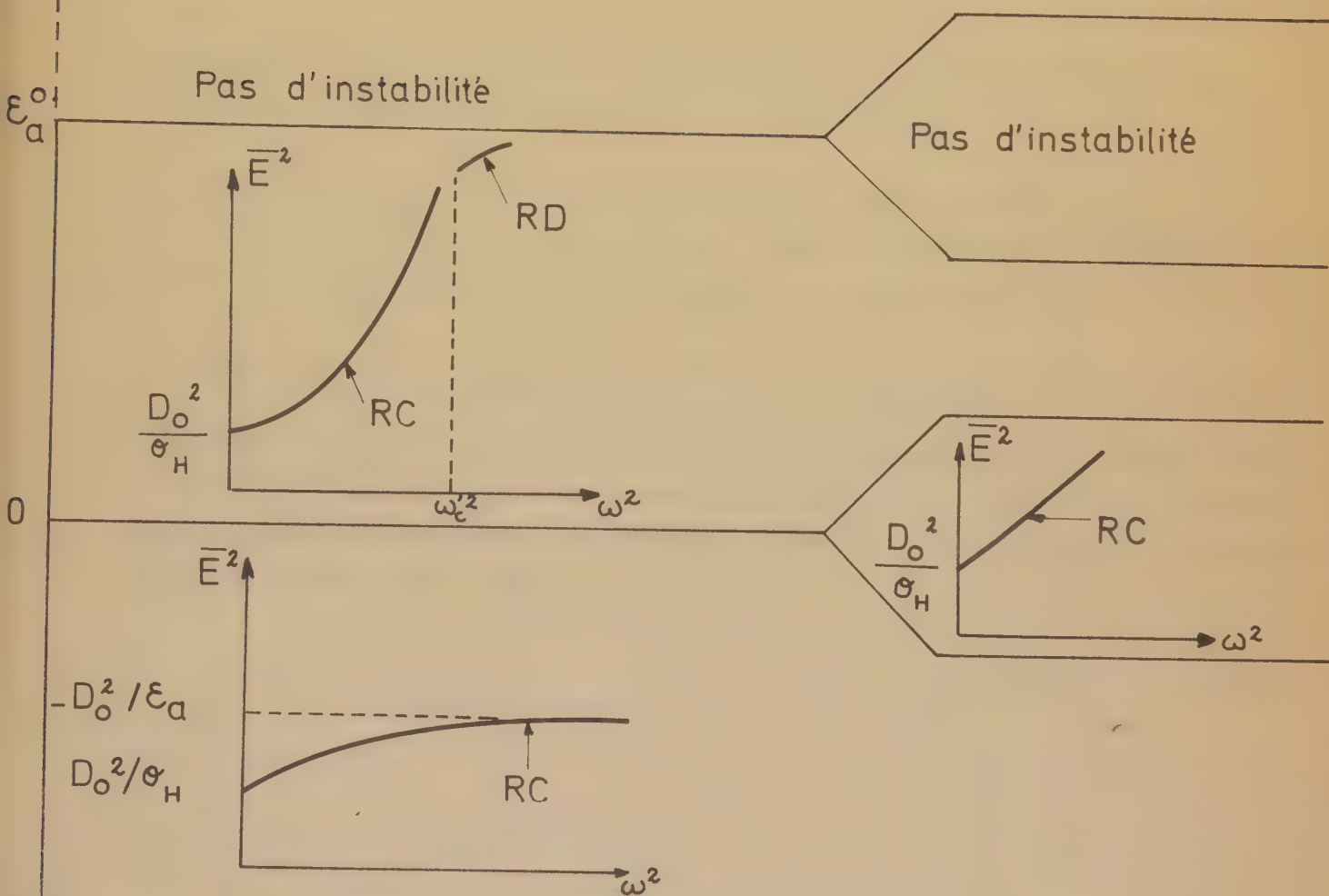
c) $\epsilon_a \leq 0$ ($\theta_H > 0$, $\zeta^2 \leq 1$) : il existe, quelle que soit la fréquence, un régime de conduction et pas de régime diélectrique.

Le champ seuil du régime de conduction est une fonction croissante (ou décroissante) de la fréquence pour ζ^2 négatif (ou positif)

Figure 18

Instabilités électrohydrodynamiques d'un nématique homéotrope
($\sigma_a > 0, \epsilon_a$ quelconque).

RC = Régime de conduction.
RD = Régime diélectrique.
TF = Transition de Freedericks.



$$\zeta^2 = \frac{\sigma H^T}{\lambda \eta} \text{ s'écrit}$$

$$\zeta^2 = \frac{1}{\epsilon_a \epsilon_{//}} (\epsilon_a - \epsilon_a^1)(\epsilon_a^1 - \epsilon_a^2)$$

$$\text{où } \epsilon_a^1 = \frac{\sigma_a}{\sigma_{\perp}} \epsilon_{\perp} = \frac{\sigma_a}{\sigma_{//}} \epsilon_{//}, \quad \epsilon_a^2 = -\delta \epsilon_{\perp} = \frac{\delta}{\delta-1} \epsilon_{//}$$

D'après les inégalités : $\frac{\sigma_a}{\sigma_{//}} < 1$ et $\frac{\delta}{\delta-1} < 1$ ($\delta < 0$), on peut conclure que

$$\epsilon_a^0 < \begin{matrix} \epsilon_a^1 \\ \epsilon_a^2 \end{matrix},$$

Ainsi, pour $\epsilon_a < 0$, on a $\zeta^2 < 0$ et par conséquent le champ seuil du régime de conduction est une fonction croissante de la fréquence.

En résumé, pour une faible anisotropie diélectrique positive (cas b) où $0 < \epsilon_a < \epsilon_a^0$) la configuration initiale homéotrope correspond, en l'absence d'effet Carr-Helfrich, à une position stable et unique du système.

En effet, le couple $\Gamma_F = \frac{\epsilon_a}{4\pi} \frac{\epsilon_{//}}{\epsilon_{\perp}} (E^2 + \frac{D_0^2}{\epsilon_a}) \phi$ est alors toujours positif et une transition de Fredericks ne peut se produire. Les instabilités du système sont alors du type Carr-Helfrich. On observera, en augmentant la fréquence, des domaines de "Williams" correspondant à un régime de conduction, et des "chevrons", correspondant à un régime diélectrique.

CHAPITRE IV

INSTABILITES HYDRODYNAMIQUES D'UN NEMATIQUE SOUMIS A UN GRADIENT THERMIQUE

Les instabilités hydrodynamiques de type cellulaire, existant dans les liquides isotropes soumis à des gradients thermiques, sont bien connues depuis les observations faites par Bénard en 1901. On s'attendait donc à observer des instabilités analogues dans les cristaux liquides.

Au moment où nous avons entrepris ce travail, nous ignorions les études faites par Naggiar en 1943, sur les phénomènes d'orientation dans les liquides nématiques. Naggiar y donne une description détaillée des mouvements de "fils", ou disinclinaisons de Friedel⁽⁴⁸⁾, observés dans des nématiques soumis soit à un champ électrique, soit à un gradient thermique. Il note la présence de mouvements hydrodynamiques, associés avec l'apparition de cellules analogues à celles observées par Bénard.

Comme dans le cas des instabilités de Felici, on s'attend à ce que la présence d'une phase anisotrope modifie le mécanisme déclenchant les instabilités. Nous verrons notamment que, dans certaines conditions, les instabilités n'existent plus.

I - Mécanisme déclenchant les instabilités

Considérons un échantillon de nématique placé entre deux plaques horizontales maintenues à des températures différentes. Nous supposons initialement que la température T_2 de la plaque inférieure est supérieure à la température T_1 de la plaque supérieure (fig. 19).

Rappelons d'abord ce qui se passe dans un liquide isotrope. La présence d'un gradient thermique entraîne des variations de densité du liquide. Au voisinage de la plaque inférieure, où la température est la plus grande, la densité du liquide devient plus faible. Il apparaît une situation où les couches supérieures du liquide sont plus denses que les couches inférieures. Le système devient instable quand les forces de gravitation qui tendent à faire monter les régions les moins denses contrebalancent les forces visqueuses.

Pour un nématique la situation est différente car les flux de chaleur ne se propagent plus verticalement. Nous envisagerons les deux cas a) et b) (fig. 19) où le nématique possède une anisotropie de conductivité thermique $K_a = K_{//} - K_{\perp}$ positive ou négative ($K_{//}$ et $K_{\perp}$ sont les conductivités thermiques parallèles et perpendiculaires à la direction moyenne des molécules). Considérons une fluctuation d'orientation du nématique (fig. 19). A cause de l'anisotropie de conductivité thermique les flux de chaleur sont déviés dans une direction :

- a) parallèle aux molécules ($K_{//} > K_{\perp}$)
- b) perpendiculaire aux molécules ($K_{\perp} > K_{//}$)

Il apparaît des régions plus chaudes (moins denses) en (1) et plus froides (plus denses) en (2) (fig. 19). Sous l'effet de l'accélération de la pesanteur, les vitesses hydrodynamiques sont de sens opposé en (1) et en (2). Le nématique est alors soumis à un couple visqueux, dû à la présence d'un gradient de vitesse. Le couple visqueux est déstabilisant dans le cas a) et stabilisant dans le cas (b).

Dans le premier cas(a), on s'attend à une instabilité quand le couple visqueux déstabilisant est supérieur au couple élastique stabilisant.

Par contre, dans la situation décrite en b), le couple visqueux est stabilisant : il n'y aura pas d'instabilité thermique*.

Supposons maintenant que l'on chauffe le nématique par en haut ; la température de la plaque supérieure T_2 est plus grande que celle de la plaque inférieure T_1 .

D'après le mécanisme qui vient d'être décrit, on s'attend aux résultats suivants :

- cas c) ($K_{//} > K_{\perp}$) : Le système devrait être stable
- cas d) ($K_{\perp} > K_{//}$) : Le système devrait être instable.

* Bien sûr, pour $K_a = 0$, on retrouve les instabilités de Bénard. Mais, dès que $K_a > 10^{-6}$, l'effet stabilisant du cristal liquide est dominant.

II - Description du modèle

Nous adoptons comme dans le chapitre III un modèle de milieu infini et utilisons des notations analogues. Nous supposons que l'échantillon de nématique d'épaisseur d , initialement orienté dans la direction Ox , est soumis à un gradient thermique $\nabla_Z T = -\beta$ et aussi éventuellement à un champ magnétique déstabilisant H parallèles à Oz (fig.19). Le caractère fini de l'échantillon sera réintroduit en imposant que la demi-longueur d'onde maximum des fluctuations soit de l'ordre de l'épaisseur de l'échantillon. Nous considérons des fluctuations de pure flexion $\delta_Z(x)$ où le directeur n , situé dans le plan (X,Z) fait un angle $\phi(x)$, petit, avec l'axe Ox . Nous supposons $\phi(x)$ de la forme $\phi_0 \cos(kx)e^{st}$, et gardons dans les équations uniquement les termes du premier ordre en ϕ .

Enfin, comme dans l'approximation de Boussinesq⁽⁵⁴⁾, nous négligeons les variations de densité et de chaleur spécifique, c_v , sauf dans le terme de gravitation. Ceci est dû à la faible valeur du coefficient d'expansion volumique α (typiquement $\alpha \approx 10^{-3}$ à 10^{-4}) et est valable pour des variations de température pas trop élevées (inférieures à une dizaine de degrés). Les diffusivités thermiques $\kappa = \frac{K}{\rho C_v}$ sont prises indépendantes de la température.

III - Equations thermohydrodynamiques

Trois équations décrivent les comportements mécanique et thermique du nématique. Deux équations analogues à celles écrites dans le chapitre III décrivent le mouvement de rotation interne du directeur et celui du fluide. Une dernière équation, équation de conduction de la chaleur, exprime la conservation de l'entropie.

Soient $\delta T = \theta(x)$ et $\delta \rho(x)$ les fluctuations de température et de charge induites par la fluctuation d'orientation $\phi(x)$.

1) Equation de conservation de la masse

Deux équations, pour la densité ρ_i et la température T_i , décrivent l'état d'équilibre initial du système où on maintient un gradient de température

$$\nabla_Z T_i = -\beta.$$

$$T_i(Z) = T(0) - \beta Z \quad (IV.1)$$

$$\rho(T') = \rho(T) (1 + \alpha(T - T')) \quad (IV.2)$$

d'après l'équation (IV.1), on peut écrire :

$$\rho_i(T_i) = \rho_0 (1 + \alpha \beta Z) \quad (IV.3)$$

La densité et les vitesses dans le système perturbé s'écrivent $\rho_i + \delta\rho$ et $\vec{V}$ où $\delta\rho$ et $\vec{V}$ sont des fluctuations du premier ordre en ϕ . L'équation de conservation de la masse s'écrit alors au premier ordre en ϕ .

$$\frac{\partial}{\partial t} (\delta\rho) + \rho_i \operatorname{div}(\vec{V}) + \vec{V} \cdot \vec{\nabla}(\rho_i) = 0$$

Le dernier terme de cette équation s'écrit à l'aide de l'équation (IV.3)

$$V_Z \nabla_Z \rho_i = V_Z \rho_0 \alpha \beta$$

D'autre part, la variation de densité $\delta\rho$ produite par la variation de température $\delta T = \theta$ s'écrit, d'après l'équation (IV.2)

$$\delta\rho = \rho(T_i + \delta T) - \rho_i(T_i) = -\rho_i(T_i) \alpha \delta T.$$

Soit en utilisant l'équation (IV.3)

$$\delta\rho = -\rho_0 \alpha (1 + \alpha \beta Z) \delta T$$

Les deux termes $\frac{\partial}{\partial t} (\delta\rho)$ et $V_Z \nabla_Z \rho_i$ dépendent du coefficient d'expansion thermique α et sont négligeables (approximation de Boussinesq).

On obtient alors :

$$\operatorname{div}(\vec{V}) = 0 \quad \text{soit} \quad V_X = 0$$

2) Equation de conservation du moment angulaire

L'équation de conservation du moment angulaire s'écrit, en utilisant les définitions (II.11) et (II.12) du champ moléculaire h et du couple visqueux Γ_{vis} ,

$$\vec{n} \wedge \vec{h} + \vec{\Gamma}_{vis} = 0. \quad (IV.4)$$

L'expression de ces différents couples a été donnée dans le chapitre III. La seule différence réside dans l'expression du couple magnétique : le champ magnétique est ici dirigé suivant Oz (et non pas Ox). Le couple s'écrit à l'aide de l'équation (III.4)

$$\Gamma_{\text{magn}} = - \chi_a H^2 \phi$$

de même on a :

$$\Gamma_{\text{el}} = K_{33} k^2 \phi$$

$$\Gamma_{\text{vis}} = \gamma_1 \left(\dot{\phi} - \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2\gamma_1} \frac{\partial V_Z}{\partial x} \right)$$

L'équation (IV.4) s'écrit alors :

$$(K_3 k^2 - \chi_a H^2) \phi + \gamma_1 \left(\dot{\phi} - \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2\gamma_1} \frac{\partial V_Z}{\partial x} \right) = 0 \quad (\text{IV.5})$$

3) Equation de conduction de chaleur

L'équation de conservation de l'entropie s'écrit de façon générale :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho s) = - \text{div}(\rho s \vec{V}) - \text{div}(\vec{J}_S) + \Sigma$$

ou encore

$$\rho \frac{ds}{dt} = - \text{div} \vec{J}_S + \Sigma \quad (\text{IV.6})$$

où $\vec{J}_S$ est le flux d'entropie

Le terme de source, dans la production d'entropie, s'écrit ⁽⁴⁹⁾

$$T\Sigma = - \vec{J}_S \cdot \vec{\nabla} T + \mathcal{V} \quad (\text{IV.7})$$

où $\mathcal{V}$ est le taux de dissipation visqueuse dans le milieu. $\mathcal{V}$ est donné en fonction du tenseur des contraintes visqueuses $\bar{\sigma}'$ et des couples $\vec{\Gamma} = \vec{n} \wedge \vec{h}$, définis dans le chapitre II, par ⁽²⁵⁾:

$$\mathcal{V} = \sigma'_{ij} V_{j,i} + \omega_i \Gamma_i$$

où $\vec{\omega} = \frac{1}{2} \vec{\text{rot}}(\vec{V})$ est la vitesse angulaire déjà introduite.

L'équation (IV.6) peut encore s'écrire :

$$\rho T \frac{ds}{dt} = - T \operatorname{div} \left(\frac{\vec{J}_q}{T} \right) + T \Sigma$$

où $\vec{J}_q = T \vec{J}_s$ est le flux de chaleur.

En utilisant la relation :

$$- T \operatorname{div} \left(\frac{\vec{J}_q}{T} \right) = - \operatorname{div}(\vec{J}_q) + \frac{\vec{J}_q}{T} \cdot \vec{\nabla} T$$

on obtient :

$$\rho T \frac{ds}{dt} = \rho C_v \frac{dT}{dt} = - \operatorname{div}(\vec{J}_q) + T \Sigma + \vec{J}_s \cdot \vec{\nabla} T$$

ce qui donne à l'aide de l'équation (IV.7)

$$\rho C_v \frac{dT}{dt} = - \operatorname{div}(\vec{J}_q) + \mathcal{V}$$

soit

$$\rho C_v \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_v \vec{V} \cdot \vec{\nabla} T = - \operatorname{div}(\vec{J}_q) + \mathcal{V}$$

Le flux de chaleur $\vec{J}_q$ s'écrit en fonction du tenseur de conductivité $\bar{\bar{K}}$ et du gradient de température

$$\vec{J}_q = - \bar{\bar{K}} \cdot \vec{\nabla} T$$

Le terme de dissipation visqueuse $\mathcal{V}$ est du deuxième ordre en fluctuations. On obtient ainsi l'équation de conduction de la chaleur au premier ordre en ϕ :

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} T = \vec{\nabla} \cdot (\bar{\bar{K}} \cdot \vec{\nabla} T)$$

où le tenseur de diffusivité $\bar{\bar{\kappa}}$, est défini par :

$$\bar{\bar{\kappa}} \vec{A} = \kappa \vec{A} + \kappa_a \vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{A})$$

soit, en posant $\psi = \frac{\partial \phi}{\partial x}$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} - \beta V_z + \kappa // k^2 \theta + \kappa_a \beta \psi = 0$$

4) Equation des forces

La forme générale de l'équation du mouvement est *

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{V}) = - \operatorname{Div}(\rho \vec{V} \cdot \vec{V}) + \operatorname{Div}(\bar{\bar{\sigma}} e + \bar{\bar{\sigma}}') + \rho \vec{F} \quad (\text{IV.8})$$

* Nous utilisons la même définition du vecteur $\operatorname{Div}(\bar{\bar{A}})$ (où $\bar{\bar{A}}$ est un tenseur) que celle donnée au chapitre III.

où $\bar{\sigma}^e$ et $\bar{\sigma}'$ sont les tenseurs des contraintes élastiques et visqueuses définis par les équations (II.7) et (II.8) et $\rho \vec{F}$ est la force extérieure.

Nous avons montré au chapitre III qu'on avait, au premier ordre en ϕ :

$$\text{Div}(\bar{\sigma})_Z^e = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \sigma'_{XZ} = \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{2\gamma_1} \frac{\partial \Gamma_{vis}}{\partial x} + \eta' \frac{\partial^2 V_Z}{\partial x^2}$$

Le terme de force extérieure $(\rho \vec{F})_i$ s'écrit dans notre cas (au premier ordre en ϕ)

$$\rho g \alpha \delta T \quad \delta_{iZ}$$

Notons que l'équation (IV.7) définit, à l'ordre zéro, la pression.

On obtient la composante suivant Oz de l'équation du mouvement :

$$\rho \frac{\partial V_Z}{\partial t} = \rho g \alpha \theta + \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{2\gamma_1} \frac{\partial \Gamma_{vis}}{\partial x} + \eta' \frac{\partial^2 V_Z}{\partial x^2}$$

où la viscosité η' est définie en fonction des coefficients de viscosité usuels des nématiques par :

$$\eta' = \frac{\gamma_1(2\alpha_4 + \beta) - \gamma_2^2}{4\gamma_1}$$

En négligeant le terme $\rho \frac{\partial V_Z}{\partial t}$ dans l'équation (IV.8) on obtient, à l'aide de l'expression (IV.5) , après calculs :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\psi}{\tau} + \frac{\rho g \alpha \theta}{\eta_T} = 0$$

$$\mu k^2 V_Z = \rho g \alpha \theta + \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{2} \dot{\psi}$$

où

$$\frac{1}{\eta_T} = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2\gamma_1} \frac{1}{\eta'}$$

Le temps de relaxation de la courbure $\tilde{T}$ est défini par :

$$\frac{1}{\tilde{T}} = \frac{1}{T_o} \left(1 + \frac{\gamma_1}{\eta_o} \right)$$

où

$$\frac{1}{T_o} = \frac{K_{33}k^2 - \chi_a H^2}{\gamma_1} \quad \text{et} \quad \eta_o = \left(\frac{2\gamma_1}{\gamma_1 - \gamma_2} \right)^2 \eta'$$

$$\text{Posons } \mu = \eta' + \frac{(\gamma_2 - \gamma_1)^2}{4\gamma_1} = \frac{2\gamma_4 + \beta - 2\gamma_2 + \gamma_1}{4}$$

Typiquement pour le M.B.B.A : $\mu \approx 0,82$ Poise, $\eta \approx \eta_0 \approx 0,24$ Poise.

5) Seuil d'instabilité

Rappelons les équations décrivant les effets thermohydrodynamiques du système

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} - \beta V_Z + \kappa // k^2 \theta + \kappa_a \beta \psi = 0$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\psi}{T} + \frac{\rho g \alpha \theta}{\eta_T} = 0$$

$$\mu k^2 V_Z = \rho g \alpha \theta + \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{2} \psi$$

--Supposons que l'instabilité est, comme dans le cas des instabilités sous champ électrique, de type cellulaire (s réel). Le seuil d'instabilité β_{CL} est obtenu pour $s = 0$, soit

$$\beta_{CL} = \frac{\frac{\kappa // k^4 \mu}{\rho g \alpha}}{1 + \frac{\mu}{\eta_T} \frac{\kappa_a}{k^2}} = \frac{\beta_{iso}}{1+A}$$

β_{iso} est le seuil d'instabilité du liquide isotrope (on retrouve le nombre de Rayleigh critique 1.700 des instabilités de Bénard pour $k \approx \frac{2\pi}{d}$).

Pour le cristal liquide, nous admettrons que le seuil correspond au vecteur d'onde minimum $k = \frac{\pi}{d}$ que l'on observe dans les instabilités électrohydrodynamiques de type cellulaire.

Remarquons que pour le liquide isotrope ($\kappa_a = 0$), on a une instabilité seulement pour $\beta > 0$, c'est-à-dire lorsqu'on chauffe par en bas. Dans un cristal liquide où $\kappa_a \neq 0$, on a généralement $A \gg 1$ même pour les temps de réponse τ les plus faibles ($H = 0$).

Typiquement, $A \approx 10^2$ dans le M.B.B.A où $\frac{\mu}{\eta} \approx 3$, $\frac{\kappa_a}{\kappa} \approx 0,4$, $\kappa \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $\tau k^2 \approx 3 \cdot 10^5$ CGS.

— Dans la situation décrite sur la fig. 19, correspondant à un gradient thermique $\beta > 0$, on retrouve les deux situations :

a) $\kappa_a > 0$. La présence du cristal liquide produit un effet déstabilisant par rapport au cas du liquide isotrope, le seuil est alors abaissé. Remarquons que cet effet est apparent si $A \gg 1$. Ceci correspond à la condition sur l'anisotropie des diffusivités thermiques : $\kappa_a \gg 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

b) $\kappa_a < 0$. Le cristal liquide a un effet stabilisant par rapport au cas isotrope. Il n'y a plus d'instabilité.

— Par contre, il est intéressant de noter que dans le cas (d), où on chauffe le nématique par en haut, $\beta < 0$, (fig. 19), on trouve une instabilité pour $\kappa_a < 0$ (toujours dans la limite $|\kappa_a| > 10^{-6}$). Ceci paraîtrait surprenant dans un liquide isotrope mais s'explique très bien dans le cas d'un nématique.

Des expériences faites par Fisher et Fredrickson⁽⁵⁰⁾ laissaient prévoir une anisotropie $\kappa_a < 0$ dans le cas du P.A.A.

Des expériences récentes,⁽⁵⁵⁾ où l'anisotropie κ_a est trouvée positive, infirment les résultats de Fisher et Fredrickson mais expliquent par contre que Naggiar ait observé des instabilités dans le P.A.A. en le chauffant par en bas.

Pour observer expérimentalement ces instabilités, on est limité dans le choix de l'épaisseur de l'échantillon, d'une part par sa transparence optique afin de suivre les mouvements hydrodynamiques et, d'autre part, par les gradients thermiques que l'on veut obtenir. En pratique, le M.B.B.A est encore transparent pour des épaisseurs de l'ordre de 300 à 400 μ . Et pour ces épaisseurs, on arrive à maintenir des différences de température entre plaques ΔT d'une vingtaine de degrés.

Soit $\Delta T_s = \beta_{CL} d = \frac{B}{d^3 A}$ la valeur de ΔT au seuil. Nous nous sommes limités à des valeurs de ΔT_s de l'ordre de quelques degrés, compatibles avec l'approximation de Boussinesq. On trouve :

$\Delta T_s \approx 20^\circ\text{C}$ ou 8°C pour $H = 0$, $d = 300 \mu$ ou 400μ dans du MBBA où $\alpha \approx 10^{-3}$ et $B \approx 5 \cdot 10^{-2}$ CGS.

On abaisse le seuil en appliquant un champ magnétique déstabilisant voisin du champ critique, $H_c = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K_{33}}{\chi_a}}$, de la transition de Fredericks⁽⁴⁵⁾.

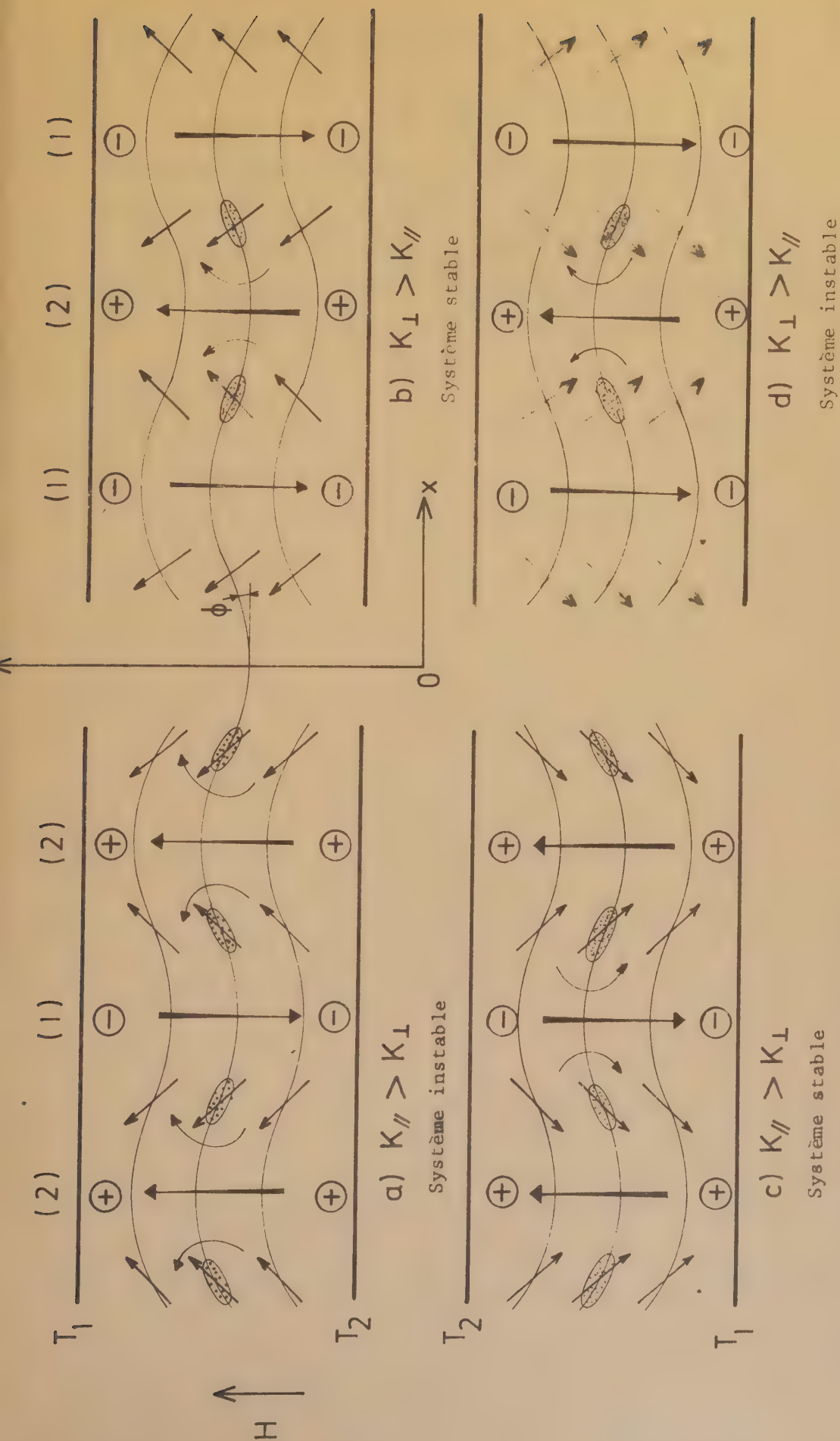


Fig. 19 : Instabilités hydrodynamiques d'un nématique soumis à un gradient thermique.

- Il apparaît, à cause de l'anisotropie de conductivité thermique, des régions plus chaudes en (2) et plus froides en (1)
- Sous l'effet des forces de gravitation, les vitesses hydrodynamiques sont de sens opposé en (1) et (2)
- Le couple visqueux qui en résulte est stabilisant dans les cas b) et c), et déstabilisant dans les cas a) et d)

Soit $\hat{T}_0$, le temps de relaxation de la courbure en champ nul, $\hat{T}$ est donné par :

$$\frac{1}{\hat{T}} = \frac{2x}{\hat{T}_0} \quad \text{où } H = H_c(1-x)$$

Expérimentalement on peut approcher H_c à 10% près, ou mieux, ce qui donne $A \approx 10^3$. On obtient alors : $\Delta T_s \approx 2^\circ\text{C}$ ou $0,8^\circ\text{C}$ pour $d \approx 300 \mu$ ou 400μ , ce qui est tout à fait réalisable. De plus, il semble qu'à l'heure actuelle, on connaisse des nématiques transparents à des épaisseurs bien supérieures à 500μ ⁽⁵¹⁾, ce qui permettrait d'abaisser encore le seuil d'instabilité.

CHAPITRE V

CONCLUSION

1) Les instabilités électrohydrodynamiques s'observent aussi bien en champ continu qu'en champ alternatif. Par contre, le mécanisme qui déclenche ces instabilités n'est pas le même dans les deux cas.

Dans le cas d'une excitation continue, le mécanisme de Carr-Helfrich n'est pas en fait responsable des instabilités observées (les instabilités sont dominées par l'effet Felici). Par contre, nous avons étendu le modèle de Carr-Helfrich au cas de champs alternatifs. Le mécanisme qui déclenche les instabilités est caractéristique de la phase anisotrope et dépend essentiellement de l'anisotropie de la conductivité et de la polarisation électriques.

a) Pour un nématique "négatif" ($\epsilon_a < 0$)

Nous trouvons, en accord avec les résultats expérimentaux, deux domaines de fréquence où la nature des instabilités est très différente ; ces domaines sont caractérisés par le rapport de la fréquence du champ électrique ω , à une fréquence critique ω_c (liée au temps de relaxation diélectrique τ des charges).

- Régime de "conduction" ($\omega < \omega_c$)

La charge q oscille à la fréquence ω , tandis que la courbure ψ ne dépend pas du temps. Les vitesses hydrodynamiques ont une composante non oscillante, ce qui explique les cellules de convection observées.

La période des domaines (domaines de Williams) est de l'ordre de l'épaisseur de l'échantillon. Suivant le champ magnétique appliqué, nous trouvons un voltage seuil (faibles champs) ou un champ seuil (champs plus intenses) indépendants de l'épaisseur de l'échantillon.

- Régime "diélectrique" ($\omega\tau \gg 1$)

Au seuil d'instabilité, la charge q reste indépendante du temps et ψ oscille. Les vitesses hydrodynamiques sont oscillantes ; les mouvements hydrodynamiques sont alors localisés dans la masse de l'échantillon.

Nous prévoyons une dépendance du champ seuil et de la période des "chevrons" en fonction de la fréquence du champ appliqué en accord avec les résultats

expérimentaux. Pour des fréquences élevées, où le vecteur d'onde des modes de fluctuations devient de l'ordre du vecteur d'onde de Debye, nous avons tenu compte des courants de diffusion qui deviennent alors importants.

- Transition entre les régimes basse fréquence et haute fréquence

Nous avons d'abord étudié le cas où le champ appliqué a la forme d'un créneau : l'opérateur d'évolution du système se calcule alors exactement. Nous avons montré que les instabilités étaient de type cellulaire et supposé qu'il en était de même dans le cas où le champ appliqué est de forme sinusoïdale.

Dans les deux cas, la courbe donnant la tension seuil en fonction de la fréquence a une forme en S près de la fréquence critique : d'où la possibilité de certains effets d'hystérésis.

b) Pour un nématique "positif" ($\epsilon_a > 0$) , on trouve, suivant la valeur de ϵ_a , un régime de conduction où la tension seuil est une fonction croissante ou décroissante en fonction de la fréquence du champ appliqué.

c) Dans le cas d'une situation homéotrope (nématique initialement orienté perpendiculairement aux électrodes) on retrouve des résultats analogues au cas a) pour $\epsilon_a > 0$ et analogues au cas b) pour $\epsilon_a < 0$.

2) L'étude des instabilités hydrodynamiques d'un nématique soumis à un gradient thermique nous a permis de montrer :

a) qu'il existait, en plus de l'effet Bénard apparaissant dans les liquides isotropes, un effet caractéristique de la phase anisotrope, lié à l'anisotropie de conductivité K_a .

b) Pour des anisotropies $K_a \neq 0$ (en réalité $|K_a| > 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Les instabilités sont dominées par le mécanisme lié à l'anisotropie de la phase nématique. Deux situations différentes apparaissent.:

— Si on chauffe le nématique par en bas, on trouve une instabilité pour $K_a > 0$. (analogue à celle de Bénard). Par contre, pour $K_a < 0$ le cristal liquide a un effet stabilisant dominant ; il n'y a plus d'instabilité.

— Dans la situation contraire, où on chauffe le nématique par en haut, on trouve une instabilité pour $K_a < 0$ (le système est stable pour $K_a > 0$). Ce phénomène est bien sûr caractéristique de la phase anisotrope et serait surprenant avec un liquide isotrope.

Tous les résultats précédents ont été obtenus dans un modèle de milieu infini. Une des justifications essentielle de ce modèle est qu'il rend en fait bien compte des résultats observés. Nous avons largement bénéficié de la présence d'une équipe expérimentale à nos côtés, ce qui nous a permis de tester nos résultats et d'assurer la validité de notre modèle simplifié. Par contre, pour le régime diélectrique, ce modèle semble être en défaut pour décrire la dépendance de la périodicité spatiale à haute fréquence. Il semble qu'il intervient alors des modes de fluctuations correspondant à des déformations en "éventail" dont nous n'avons pas tenu compte dans notre modèle. Nos résultats ne sont valables qu'au seuil d'instabilité et ne peuvent décrire les phénomènes au-dessus du seuil. Notamment, l'apparition du "dynamic scattering" reste encore inexpliquée; l'analyse de ce régime turbulent semble très difficile.

Alors que notre compréhension des instabilités hydrodynamiques dans les nématiques commence à être assez précise, il reste néanmoins beaucoup de points à éclaircir : il faudrait, par exemple, utiliser un modèle à trois dimensions pour expliquer la forme des cellules de convection observées. Un tel modèle serait en particulier nécessaire pour étudier l'apparition des phénomènes turbulents qui se manifestent dans le "dynamic scattering".

On peut également se poser le problème d'effets analogues dans les autres types de cristaux liquides. Une première approche a déjà été effectuée par Helfrich dans les cholestériques et par de Gennes dans les smectiques. Ces deux approches restent néanmoins assez qualitatives et l'étude des instabilités hydrodynamiques n'a pas été aussi approfondie que pour les nématiques, que ce soit d'un point de vue expérimental ou théorique.

Appendice

Montrons⁽⁵²⁾ l'inégalité suivante.

$$g(X, Y) \leq 1$$

où

$$g(X, Y) = \frac{X}{\pi} \int \int_I du du' \cos u \cos u' e^{-(X+2Y)(u-u') - \frac{X}{2}(\sin(2u) - \sin(2u'))}$$

où la région I est indiquée sur la figure.

D'après l'inégalité

$$2\cos u \cos u' \leq \cos^2 u + \cos^2 u',$$

on a :

$$g(X, Y) \leq \frac{X}{2\pi} \int \int_I du du' (\cos^2 u + \cos^2 u') \exp \left[-(X+2Y)(u-u') - \frac{X}{2}(\sin(2u) - \sin(2u')) \right]$$

soit, pour $Y \geq 0$,

$$g(X, Y) \leq \frac{X}{2\pi} \int \int_I (\cos^2 u + \cos^2 u') \exp \left[-X(u-u') - \frac{X}{2}(\sin(2u) - \sin(2u')) \right].$$

Séparons le membre de droite de cette inégalité en trois termes A, B, C

où

$$A = \frac{X}{2\pi} \int_0^{2\pi} du \exp(-Xu - \frac{X}{2} \sin(2u)) \int_{-\infty}^u du' \cos^2 u' \exp(Xu' + \frac{X}{2} \sin(2u'))$$

$$B = \frac{X}{2\pi} \int_{-\infty}^0 du' \exp(Xu' + \frac{X}{2} \sin(2u')) \int_0^{2\pi} du \cos^2 u \exp(-Xu - \frac{X}{2} \sin(2u))$$

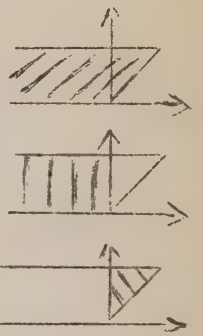
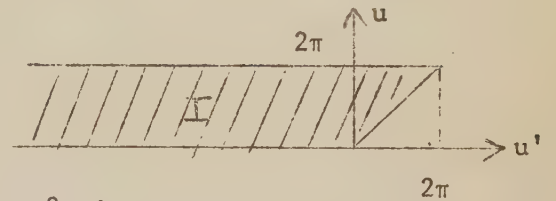
$$C = \frac{X}{2\pi} \int_0^{2\pi} du' \exp(Xu' + \frac{X}{2} \sin(2u')) \int_0^{2\pi} du \cos^2 u \exp(-Xu - \frac{X}{2} \sin(2u)).$$

on obtient, après calculs :

$$A = \frac{1}{2}$$

$$B = \frac{1-e^{-2\pi X}}{4\pi} \int_{-\infty}^0 du' \exp(Xu' + \frac{X}{2} \sin(2u'))$$

$$C = \frac{1}{2} - \frac{e^{-2\pi X}}{4\pi} \int_0^{2\pi} du' \exp(Xu' + \frac{X}{2} \sin(2u'))$$



Soit :

$$A + B + C = 1 + \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^0 du' \exp(Xu' + \frac{X}{2} \sin(2u')) \\ - \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{2\pi} du' \exp(X(u'-2\pi) + \frac{X}{2} \sin(2u'))$$

$$\text{ou } A + B + C = 1$$

$$\text{Donc } g(X, Y) \leq 1$$

C.Q.F.D

R E F E R E N C E S

- 1) M. JEZEWSKI, J. Phys. Radium, 5, 59 (1924).
- 2) W. KAST, Z. Physik, 71, 39 (1931).
76, 19 (1932).
- 3) H. ZOCHER and V. BIRSTEIN, Z. Physik Chem. (Leipzig), A 142, 186 (1929).
- 4) K. HERRMANN, A.H. KRUMMACHER and K. MAY, Z. Physik, 73, 419 (1932).
- 5) TZVETKOV, Acta Physica URSS, 10, 775 (1939).
- 6) R. WILLIAMS, J. Chem. Phys. 39, 1979 (1963).
- 7) G.H. HEILMEIER, L.A. ZANONI, L.A. BARTON, Proc. I E E E , 56, 1162 (1968).
- 8) E.F. CARR, Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 7, 253 (1969).
- 9) W. HELFRICH, J. Chem. Phys. 51, 4092 (1969).
52, 4318 (1969).
- 10) E. DUBOIS-VIOLETTE, P.G. de GENNES et O. PARODI, J. de Physique, 32, 305 (1970).
- 11) E. DUBOIS-VIOLETTE, à paraître au Journal de Physique.
- 12) Groupe des cristaux liquides. Soumis à Phys. Rev. Letters.
- 13) Orsay Liquid Crystal Group, Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 12, 251 (1971).
- 14) E. DUBOIS-VIOLETTE, C.R.A.S. B 273, 923 (1971).
- 15) V. WAGGIAR, Ann. Phys. , 18, 5 (1943).
- 16) C.W. OSEEN, Trans. Far. Soc. 29, 883 (1933).
- 17) F.C. FRANK, Disc. Far. Soc. 25, 19 (1958).
- 18) E. DUBOIS-VIOLETTE et O. PARODI, Journal de Physique, Colloque C4, Suppl. au n°12
57 (1969).
- 19) V.F. FREDERIKS, V. TZVETKOV, Phys. Soviet Union, 6, 490 (1934).
- 20) V. TZVETKOV, Phys. Soviet Union, 6, 865 (1937).
- 21) A. SAUPE, Z. Naturforsch, 15a, 815 (1960).
- 22) F.M. LESLIE, Quart. J. Mech. Appl. Math. 19, 357 (1966).
Arch. ration. Mech. Analysis, 28, 265 (1968).
- 23) J.L. ERICKSEN, Arch. ration. Mech. Analysis; 4, 231 (1962).
- 24) O. PARODI, J. de Physique, 31, 581 (1970).
- 25) Cette présentation de l'hydrodynamique des nématiques, différente de celle de Leslie et Ericksen a été dérivée indépendamment par le groupe de Harvard (Pershan, Martin), et par le groupe d'Orsay (P.G. de Gennes et P.B. Meyer, Liquid Crystal Physics, livre à paraître, O. Parodi, hydrodynamique des smectiques (C), à paraître).

- 26) Groupe des cristaux liquides (Orsay), J. Chem. Phys. 51, 816 (1969).
- 27) G. DURAND, M. VEYSSIE, F. RONDELEZ, L. LEGER, C.R.A.S. , 270, 97 (1970).
- 28) F. RONDELEZ, Thèse de 3ème Cycle, Orsay (1970).
- 29) S. CHANDRASCKHAR , "Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability", Oxford :
Oxford University Press, 1961.
- 30) H. KOELMANS et A.M. VAN BOXTEL, Physics Let. 32 A, 32 (1970).
Liquid Crystal Conference, Berlin 1970 - To be published in Mol. Cryst. and Liquid
Cryst.
- 31) N. FELICI, Revue Générale d'Electricité, 78, 717 (1969).
- 32) P.G. de GENNES, Comments Solid State Phys. 3, 148 (1971).
- 33) G. HEILMEIER, W. HELFRICH, Appl. Phys. Let. 16, 1955 (1970).
- 34) Orsay Liquid Crystal Group, Théoriciens, E. DUBOIS-VIOLETTE, P.G. de GENNES, et
O. PARODI, Expérimentateurs, G. DURAND, M. VEYSSIE, F. RONDELEZ et L. LEGER,
Phys. Rev. Let. 25, 1642 (1970).
- 35) Ch. GAHWILLER, Phys. Let. 37, 311 (1971).
- 36) L. LEGER, Thèse de 3ème Cycle - Orsay (1971).
- 37) H. GASPAROUX, B. REGAYA, J. PROST, C.R.A.S. Pairs, Série B, 272, 1168 (1971).
- 38) C. WILLIAMS, P. CLADIS, soumis à Solid State Communications.
- 39) W. HELFRICH, J. Chem. Phys. 51, 2755 (1969).
- 40) R. MEYER, I. HALLER, Communication à Pont à Mousson.
- 41) E. GUYON, P. PIERANSKI, F. BROCHARD, C.R.A.S. B, 273, 486 (1971).
- 42) Y. GALETNE, Communication personnelle.
- 43) B. GOSSE, Communication personnelle.
- 44) P. CHATELAIN, Bull. Soc. Franc. Mineral. 60, 300 (1937).
- 45) V.K. FREEDERICKS et V. ZOLINA, Trans. Faraday Soc. 29, 913 (1933).
- 46) H. GRULER, G. MEIER, Liquid Crystal Conference, Berlin 1970, to be published in
Mol. Crystal and Liq. Crystal.
- 47) W.de JEU, Communication personnelle.
- 48) G. FRIEDEL, Ann. Physique, 19, 273 (1922).
- 49) S.R. DE GROOT et P. MAZUR, Phys. Rev., 94, 218 (1954).
- 50) J. FISCHER, A.G. FREDRICKSEN, Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 6, 255 (1969).
- 51) M. BILLARD, Communication personnelle.
- 52) J.M. LEVY LEBLOND, Communication personnelle.
- 53) M. BENARD, Rev. Gen. des Sciences pures et appliquées, 11, 1261 (1900).
11, 1309 (1900).
Ann. de Chim. Phys. 23, 62 (1901).
- 54) J. BOUNINESQ, Théorie Analytique de la chaleur, 2, 172 Gauthier-Villars, Paris 1903
- 55) LANGLEY COOK KESSLER, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 12, 315 (1971).

